

А.Д. Быков, В.Н. Стройнова

Сдвиг центров линий поглощения H_2O в диапазоне 13550–13950 см^{-1}

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск
Томский политехнический университет*

Поступила в редакцию 28.07.2005 г.

Представлены результаты расчетов коэффициентов сдвига центров 186 линий H_2O давлением воздуха, азота, кислорода и собственным давлением. Для расчетов использовался метод Андерсона–Тсао–Карната, дополненный учетом внутримолекулярных взаимодействий, поляризационной части межмолекулярного потенциала и распределением Максвелла для относительной скорости. Статистический анализ результатов расчета показывает хорошее согласие с экспериментальными данными. Получены формулы, позволяющие оценить величину сдвига центра линии по известной полуширине. Проведен сравнительный анализ методов расчета ATK и CRBF и показано, что результаты расчетов отличаются не более чем на 10%. Впервые поставлена обратная задача по определению колебательно-зависимых параметров изотропной части поляризационных взаимодействий из измерений коэффициентов сдвига центров линий.

Введение

Измерения и расчеты коэффициентов сдвига линий водяного пара в ближней ИК- и видимой областях представляют существенный интерес для атмосферной спектроскопии. Пренебрежение сдвигом линии может приводить к значительной ошибке при расчетах пропускания узкополосного лазерного излучения в атмосфере [1]. В [2] установлено также, что игнорирование сдвигов линий при зондировании концентрации водяного пара методом дифференциального поглощения может привести к ошибке 30% на высоте 20 км.

Как известно, поглощение водяным паром солнечного излучения в ближнем ИК-диапазоне влияет на общий радиационный баланс атмосферы. В [3, 4] были проведены оценки вклада слабых линий поглощения H_2O и показано, что вклад слабых линий, обусловленных переходами на состоянии с большими значениями вращательного квантового числа J , «горячими» переходами на высоковозбужденные колебательные состояния может достигать нескольких процентов и должен учитываться при расчетах радиационных потоков в атмосфере. По этой причине детальное исследование коэффициентов сдвига также представляет интерес; расчеты коэффициентов сдвига, сравнение с измеренными значениями позволяют уточнить межмолекулярный потенциал, методику расчета и приближения, используемые для вычислений полуширин линий и их температурной зависимости.

В [5] было показано, что в расчетах коэффициентов сдвига линий H_2O необходимо учитывать внутримолекулярные взаимодействия, поскольку они достаточно сильно влияют на получаемые результаты. В [6] приведены расчеты температурной

зависимости коэффициента сдвига для линии с центром 14397 см^{-1} и показано, что учет этой зависимости может привести к ошибке свыше 22% на высоте 10 км при расчетах функции поглощения.

Создаваемые в настоящее время новые спектроскопические банки данных (Партридж и Швенке [7], 0–25000 см^{-1} , $J \leq 50$) должны содержать рассчитанные центры и интенсивности более 300 000 000 линий. Очевидно, что такой набор данных позволяет проводить подробный анализ спектров H_2O практически в любой спектральной области, представляющей интерес для атмосферной оптики. Для расширения области приложенных эти банки необходимо дополнить достоверными значениями коэффициентов уширения и сдвига линий.

В данной статье представлен анализ коэффициентов сдвига линий поглощения H_2O полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ давлением азота, кислорода, воздуха и собственным давлением. Для расчетов использован модифицированный метод Андерсона–Тсао–Карната (АТК), в отличие от традиционного [8] дополненный учетом эффектов внутримолекулярной динамики, поляризационной части межмолекулярного потенциала и распределением Максвелла для относительной скорости сталкивающихся молекул. Кроме того, проведены сравнительный анализ методов ATK и CRBF (complex Robert–Bonamy formalism), анализ используемой модели определения поляризуемости молекулы H_2O .

1. Теоретический анализ

В данной статье для расчетов коэффициентов сдвига центров линий применяется один из вариантов полуклассической ударной теории уширения – метод ATK, использующий приближение классических

прямолинейных траекторий. В [9–12] метод АТК был дополнен учетом поляризационной части межмолекулярного потенциала, эффектов внутримолекулярной динамики при колебательном возбуждении поглощающей молекулы и распределением молекул по скоростям. В [9–12] представлены методика расчета, результаты расчета коэффициентов сдвига центров линий поглощения H_2O давлением O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , SO_2 , воздуха, благородных газов, водяного пара и сравнение с имеющимися экспериментальными данными. В рамках модифицированного метода АТК сдвиг центра линии определяется формулой

$$\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_j \rho(j) \int_0^\infty F(v) v dv \int_{b_c}^\infty \{\text{Im} S_2(b, v) + S_1(b, v)\} b db. \quad (1)$$

Здесь i, f – набор колебательных и вращательных квантовых чисел начального и конечного состояний перехода; n – концентрация возмущающих частиц; c – скорость света; $\rho(j)$ – заселенность j -го уровня возмущающей молекулы; $F(v)$ – распределение Максвелла для относительной скорости сталкивающихся частиц; b_c – параметр прерывания; $\{\text{Im} S_2(b, v) + S_1(b, v)\}$ – мнимая часть функции эффективности для столкновения с прицельным параметром b и относительной скоростью v . Функция эффективности второго порядка $\text{Im} S_2(b, v)$ определяется анизотропной частью межмолекулярного потенциала и включает частоты и вероятности вращательных переходов, связанных с дипольными и квадрупольными правилами отбора. Для рассматриваемого здесь случая диполь-квадрупольного взаимодействия молекул H_2O и N_2 , O_2

$$\text{Im} S_2(b, v) = \frac{4}{45} \frac{1}{(hvb^3)^2} \times \sum_j D(jj'|2) \left\{ \sum_{i'} D(ii'|1) \text{Im} f_{12}(k_{ii'jj'}) - \sum_{f'} D(ff'|1) \text{Im} f_{12}(k_{ff'jj'}) \right\}, \quad (2)$$

где $D(ii'|1)$, $D(ff'|1)$ и $D(jj'|2)$ – силы дипольных и квадрупольных переходов в поглощающей и возмущающей молекуле;

$$D(ii'|1) = \langle v_i | \mu | v_i \rangle^2 L^{v_i}(ii') F^{v_i}(ii'); \quad (3)$$

$\langle v_i | \mu | v_i \rangle$ – матричные элементы дипольного момента H_2O ; $L^{v_i}(ii')$ – силы линий вращательных переходов; $F^{v_i}(ii')$ – так называемые F -факторы, учитывающие колебательно-вращательное взаимодействие. Комплексная резонансная функция для диполь-квадрупольного взаимодействия $f_{12}(k_{ii'jj'}) = \text{Re} f_{12}(k_{ii'jj'}) + i \text{Im} f_{12}(k_{ii'jj'})$ зависит от резонансного параметра $k_{ii'jj'}$, определяемого параметрами столкновения b, v и частотами виртуальных переходов:

$$k_{ii'jj'} = \frac{2\pi cb}{v} (\omega_{ii'} + \omega_{jj'}) = \frac{2\pi cb}{v} (E_i - E_{i'} + E_j - E_{j'}). \quad (4)$$

Резонансные параметры $k_{ff'jj'}$ получаются заменой в (4) индексов i на f .

В [13] показано, что изменение вращательных и центробежных постоянных в высоковольтных изгибных колебательных состояниях может достигать нескольких десятков и сотен раз по сравнению с основным колебательным состоянием. Например, вращательная постоянная A увеличивается в состоянии (020) в 1,5 раза, в состоянии (050) в 3 раза по сравнению с ее значением в состоянии (000). Центробежная постоянная Δ_k увеличивается в состоянии (020) в 3,5 раза, в состоянии (050) в 180 раз. Колебательное возбуждение, изменение вращательных и центробежных постоянных ведут к существенной перестройке вращательного энергетического спектра и изменению волновых функций поглощающей молекулы. Вследствие этого можно ожидать значительных изменений сдвига центра линии, а также изменения его знака. Расчеты, учитывающие Δk -эффект и центробежное искажение, показали, что величина сдвига центров линий H_2O изменяется на десятки процентов для линий полос ν_2 ($n = 1, \dots, 5$); для некоторых линий возможно изменение знака сдвига. На рис. 1 приведена зависимость коэффициентов сдвига $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ трех линий от колебательного квантового числа ν_2 . Можно видеть, что колебательное возбуждение может изменять как величину, так и знак коэффициентов сдвига, что объясняется конкуренцией вкладов в сдвиг центра от вращательных переходов с различными частотами (4).

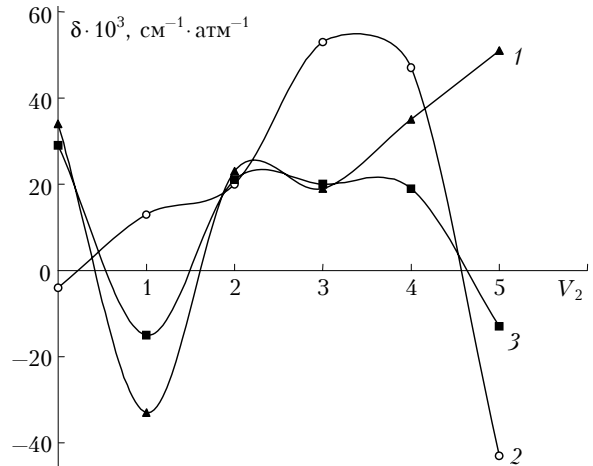


Рис. 1. Влияние внутримолекулярных взаимодействий на сдвиги центров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ полос ν_2 ($n = 0, 1, \dots, 5$):
1 – $1_{11}-2_{02}$; 2 – $5_{51}-6_{42}$; 3 – $8_{36}-9_{09}$

Функция эффективности первого порядка $S_1(b, v)$ определяется изотропной частью межмолекулярного потенциала, в простейшем приближении она включает вклады поляризационных (индукционного и дисперсионного) взаимодействий:

$$S_1(b, v) = \frac{3\pi}{8hvb^5} \times \left\{ \alpha_2 \{ \mu_i^2 - \mu_f^2 \} + \left[\mu_2^2 + \frac{3}{2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \alpha_2 \{ \alpha_i - \alpha_f \} \right] \right\}. \quad (5)$$

Здесь μ_i , μ_f — средний дипольный момент поглощающей молекулы в начальном и конечном колебательном состоянии перехода; α_i , α_f — средние поляризуемости поглощающей молекулы; μ_2 , α_2 — средние дипольный момент и поляризуемость возмущающей молекулы; ϵ_1 , ϵ_2 — потенциалы ионизации поглощающей и возмущающей молекул. Анализ соотношения (5) показывает, что изменение дипольного момента и поляризуемости в верхнем состоянии в результате колебательного возбуждения может оказывать существенное влияние на величину и знак сдвига центра линии. В [9, 12] установлено, что увеличение поляризуемости молекулы H_2O в высоковозбужденных состояниях (301), (221) на 10% приводит к тому, что $S_1(b, \nu)$ увеличивается в 10–15 раз, а вклад в сдвиг центров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ этого слагаемого может превышать 75% для линий полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$. При этом знак сдвига давлением неполярных молекул становится отрицательным.

Необходимо отметить, что игнорирование эффектов колебательного возбуждения (пренебрежение возрастающим вкладом от $S_1(b, \nu)$ (5) при увеличении поляризуемости H_2O в высоколежащих колебательных состояниях) может приводить к значительной ошибке в величине и знаке сдвига. В [14] расчеты сдвига центров некоторых линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ полосы $3\nu_1 + \nu_3$ проводились методами QFT (Quantum Fourier Transform) и ATK. Следует отметить, что ни один метод расчета не дает правильных результатов, если не учтен вклад в сдвиг от изотропной части поляризационных взаимодействий (5).

2. Результаты и обсуждение

В данной статье представлен расчет коэффициентов сдвига 186 линий поглощения H_2O полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ давлением азота, кислорода

и водяного пара. Для расчета использовался модифицированный метод ATK (1)–(5). Сдвиг центров линии H_2O давлением воздуха δ_{air} определялся по формуле

$$\delta_{\text{air}} = 0,79\delta_{\text{N}_2} + 0,21\delta_{\text{O}_2}. \quad (6)$$

Спектроскопические постоянные молекулы H_2O получены в [15] из решения обратной задачи при диагонализации эффективного вращательного гамильтониана Уотсона с использованием измеренных в [16] уровней энергии. При вычислении диагональных матричных элементов оператора дипольного момента учитывались случайные резонансы Ферми и Дарлинг–Деннисона, для этого использовались коэффициенты перемешивания колебательных волновых функций молекулы H_2O [15]. Средний дипольный момент молекулы H_2O для колебательных состояний (301), (221) рассчитан с использованием производных дипольного момента из [17]. Средние поляризуемости H_2O в колебательных состояниях (301), (221) определены из подгонки методом наименьших квадратов рассчитанных значений сдвига линий H_2O –воздух к измеренным [9]. Подгонка производилась по трем линиям данной полосы, сдвиги центров остальных линий полосы, а также сдвиги давлением других буферных газов (N_2 , O_2 , собственным давлением) рассчитывались с полученным значением поляризуемости. Средняя поляризуемость молекулы H_2O в колебательном состоянии (301) равна 15,90, в состоянии (221) — 15,94 (в ед. 10^{-25} см^3).

Результаты расчетов коэффициентов сдвига центров линий H_2O –воздух полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ представлены на рис. 2 и 3 вместе с экспериментальными значениями [18]. Средняя точность измерений составляет $0,003 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Среднеквадратическое отклонение расчетных значений от измеренных равно $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, стандартное отклонение не превышает 15% для 65% измерений.

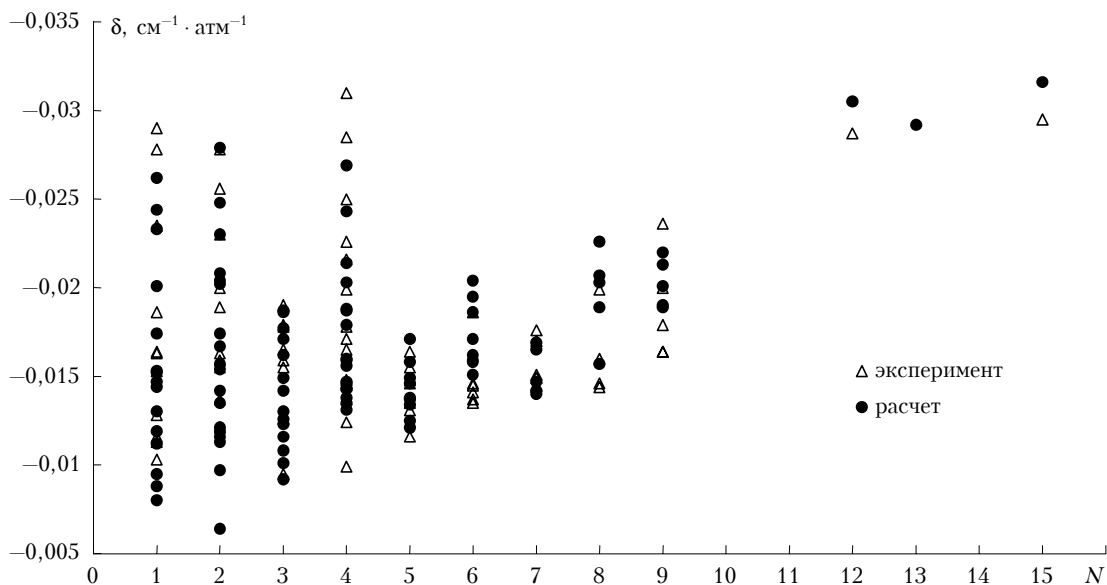


Рис. 2. Коэффициенты сдвига центров линий H_2O полосы $3\nu_1 + \nu_3$ давлением воздуха в зависимости от квантового числа $N = J + K_a - K_c + 1$

Сдвиг центров линий поглощения H_2O в диапазоне 13550–13950 см^{-1}

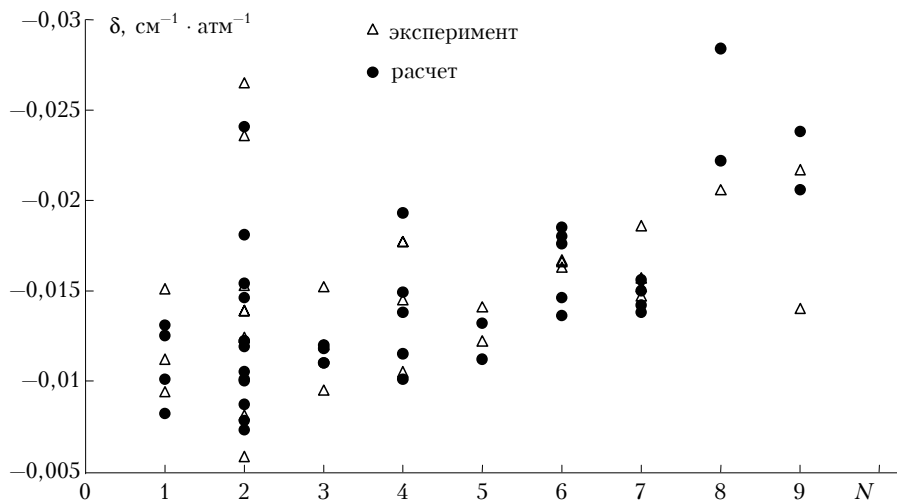


Рис. 3. Коэффициенты сдвига центров линий H_2O полосы $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ давлением воздуха в зависимости от квантового числа $N = J + K_a - K_c + 1$

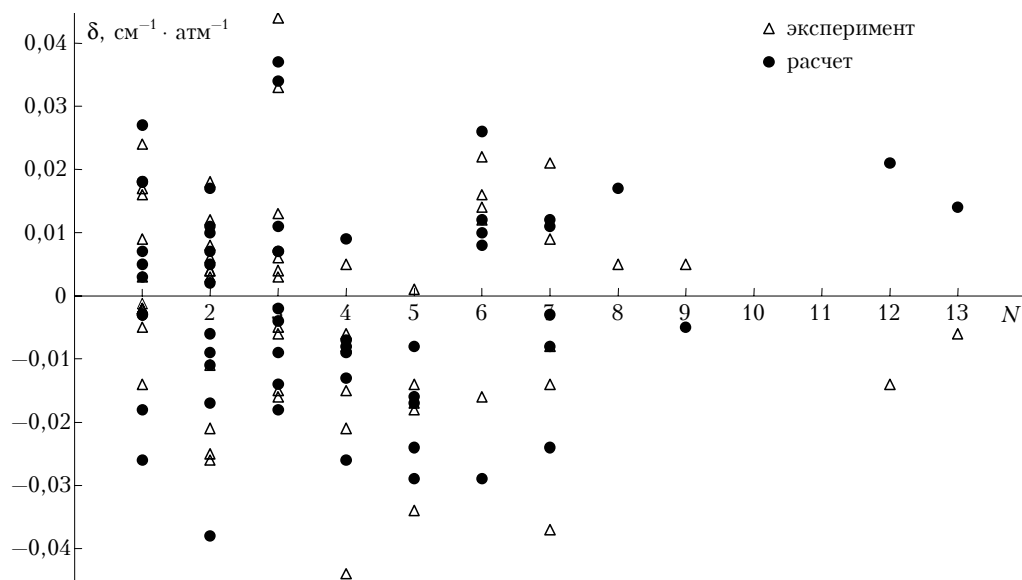


Рис. 4. Коэффициенты сдвига центров линий H_2O полосы $3\nu_1 + \nu_3$ собственным давлением в зависимости от квантового числа $N = J + K_a - K_c + 1$

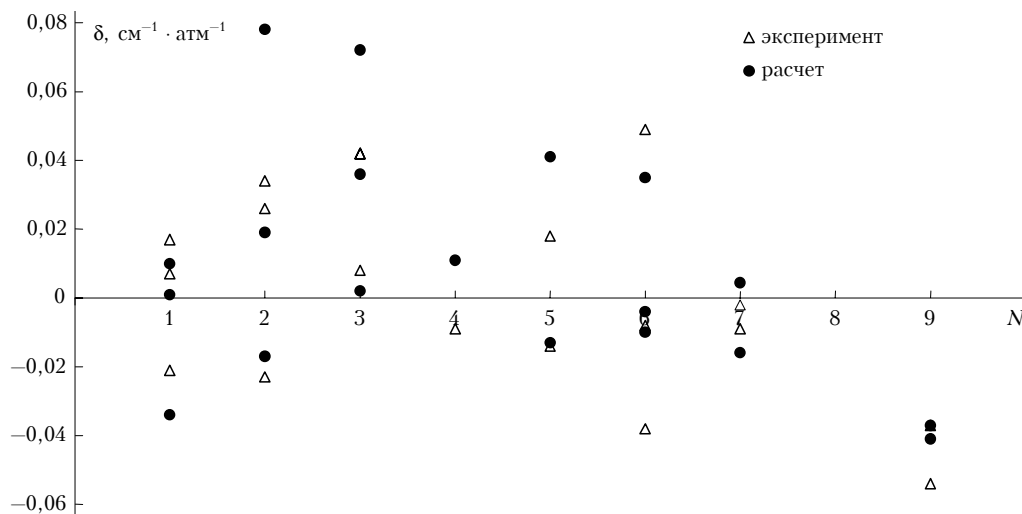


Рис. 5. Коэффициенты сдвига центров линий H_2O полосы $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ собственным давлением в зависимости от квантового числа $N = J + K_a - K_c + 1$

Рассчитанные коэффициенты сдвига центров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ представлены на рис. 4 и 5 в сравнении с экспериментальными значениями [19]. Точность измерений равна $0,005 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Среднеквадратическое отклонение расчетных значений от измеренных составляет $1,26 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, стандартное отклонение не превышает 15% для 50% измерений.

Из рис. 2, 3 видно, что коэффициенты сдвига центров линий H_2O давлением воздуха имеют отрицательный знак, их величина монотонно возрастает с ростом квантового числа $N = J + K_a - K_c + 1$ нижнего состояния перехода. На рис. 4, 5 можно заметить изменение знака сдвига в зависимости от квантового числа $N = J + K_a - K_c + 1$ нижнего состояния перехода.

2.1. Сравнение методов ATK и CRBF

В [12] было показано, что отрицательный знак коэффициентов сдвига H_2O давлением азота, кислорода и воздуха определяется доминирующим вкладом адиабатического сдвига уровней. Проведенный в [12] анализ показал, что более 75% величины коэффициента сдвига H_2O давлением неполярных молекул определяется вкладом от $S_1(b)$ (5): чем больше разность поляризуемостей молекулы H_2O в нижнем и верхнем колебательных состояниях, тем больший вклад дает это слагаемое в сдвиг центра линии. В табл. 1 приведено сравнение средних значений коэффициентов сдвига центров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $-\text{O}_2$, $-\text{воздух}$. В первую строку помещены средние значения δ_{exp} измеренных в [18] коэффициентов сдвига центров линий полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$; во вторую и третью строки – средние δ_{ATK} , рассчитанные в данной работе методом ATK; в четвертую и пятую строки – средние δ_{CRBF} , рассчитанные методом CRBF [20].

Таблица 1

Сравнение средних значений коэффициентов сдвига центров линий H_2O давлением азота, кислорода, воздуха в полосах $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$

$\delta_{\text{cp}}, \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	N_2	O_2	Воздух
δ_{exp}	-0,0133	-0,0261	-0,0166
$\delta_{\text{ATK}}(301)$	-0,01262	-0,03192	-0,01668
$\delta_{\text{ATK}}(221)$	-0,01041	-0,02848	-0,01421
$\delta_{\text{CRBF}}(301)$	-0,01465	-0,02519	–
$\delta_{\text{CRBF}}(221)$	-0,01136	-0,01707	–

Из табл. 1 видно, что оба метода расчета приводят к результатам, хорошо согласующимся с экспериментально наблюдаемыми значениями сдвига $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$. В случае сдвига давлением кислорода δ_{CRBF} хуже согласуется с δ_{exp} , чем δ_{ATK} . Необходимо отметить, что в [20] не используются подгоночные параметры; в данной статье подгоночным параметром является поляризуемость молекулы H_2O в верхнем колебательном состоянии.

Расчеты показали, что коэффициенты сдвига линий H_2O собственным давлением носят «осциллирующий» характер, т.е. знак сдвига может быть различным для линий с разным значением враща-

тельного квантового числа (см. рис. 4, 5). Это объясняется тем, что молекула H_2O имеет большой дипольный момент (1,87 Д в основном колебательном состоянии), поэтому диполь-дипольное взаимодействие является доминирующим и основным вклад в сдвиг центра линии дает слагаемое второго порядка $\text{Im}S_2(b)$ (2). Таким образом, в случае самоуширения сдвиг определяется неадиабатическим перемешиванием состояний и балансом энергий вращательных переходов (4) в начальном и конечном колебательных состояниях. Как следствие, знак коэффициента сдвига может быть как положительным, так и отрицательным, поскольку определяется знаком резонансного параметра k (4) перехода, дающего наибольший вклад.

В методе CRBF коэффициент сдвига центра линии выражается следующей формулой:

$$\delta = \frac{n\bar{v}}{2\pi c} \sum_j \rho(j) \times \int_0^{\infty} 2\pi b db \{ \exp[-\text{Re}S_2(b)] \sin[S_1(b) + \text{Im}S_2(b)] \}. \quad (7)$$

Здесь \bar{v} – средняя тепловая скорость сталкивающихся молекул. В рамках метода CRBF учитывается вклад в сдвиг центра линии как мнимой, так и действительной части функции эффективности $S_2(b)$ и не используется приближение прерывания. Необходимо отметить, что в рамках метода ATK вклад в уширение и сдвиг от обеих частей $S_2(b)$ также учитывается при решении модифицированного уравнения прерывания:

$$\text{Re}S_2(b) + |\text{Im}S_2(b) + S_1(b)| = 1. \quad (8)$$

В методе CRBF в $S_2(b)$ (7) учитываются вклады от электростатических взаимодействий и близкодствующей части потенциала, а также искривление траектории при столкновении. В то же время в методе ATK $S_2(b, v)$ (2) включает в себя только электростатические взаимодействия (диполь-квадрупольное для рассматриваемого случая столкновений H_2O и N_2 , O_2) и применяется приближение прямых траекторий. Однако в методе ATK процедура прерывания (8), а также использование подгоночного параметра во многом снимают проблему учета вклада от близкодствующей части потенциала.

Расчеты, проведенные в [9–12], показали, что вклад в сдвиг центров линий полос $\nu_1 + 3\nu_3$ от $S_1(b, v)$ (5) на порядок превышает вклад от $\text{Im}S_2(b, v)$ (2). По-видимому, учет близкодствующих сил отталкивания необходим при расчетах полуширин и сдвигов линий с большим значением вращательного квантового числа J , принадлежащих нижним колебательным полосам. В [21] показано, что для случая так называемых «сильных» столкновений (когда сталкивающиеся молекулы имеют большие мультипольные моменты и взаимодействуют на далеких расстояниях) вклад близкодствующей части потенциала мал. В этом случае результаты расчетов методами ATK и CRBF близки.

Результаты проведенного нами сравнения расчетов коэффициентов сдвига линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ методами ATK и CRBF [20] представлены в табл. 2, где δ_1 – значение сдвига, рассчитанное методом ATK; δ_2 – значение сдвига, полученное методом CRBF; Δ – стандартное отклонение одного расчета от другого:

$$\Delta = \left| \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_1} \right| \cdot 100\%.$$

Анализ показывает, что для 80% линий различия двух расчетов не превышают 10%.

Таблица 2

Сравнение коэффициентов сдвига центров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, рассчитанных методом ATK (δ_2) и CRBF (δ_1) [22]

$JK_aK_c - J'K'_aK'_c$	$\delta_1, \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$\delta_2, \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$\Delta, \%$
	$3\nu_1 + \nu_3$		
5 ₁₄ –4 ₁₃	–0,014	–0,0129	7,8
4 ₂₂ –3 ₂₁	–0,010	–0,0091	9
4 ₂₃ –3 ₂₂	–0,012	–0,0110	8,3
4 ₀₄ –3 ₀₃	–0,014	–0,0127	9,3
4 ₁₄ –3 ₁₃	–0,013	–0,0127	2,3
5 ₃₂ –5 ₃₃	–0,014	–0,0128	8,5
1 ₁₁ –2 ₁₂	–0,009	–0,0083	7,7
2 ₁₂ –3 ₁₃	–0,009	–0,0082	8,8
2 ₂₀ –3 ₂₁	–0,009	–0,0099	8,8
3 ₂₂ –4 ₂₃	–0,013	–0,0122	6,1
4 ₂₂ –5 ₂₃	–0,011	–0,0120	9
	$2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$		
5 ₃₂ –5 ₃₃	–0,011	–0,0098	10
3 ₃₀ –3 ₃₁	–0,013	–0,0127	2,3
3 ₃₁ –3 ₃₀	–0,012	–0,0124	3
5 ₄₁ –5 ₄₂	–0,018	–0,0186	3,3
5 ₄₂ –5 ₄₁	–0,017	–0,0166	2,3
2 ₁₂ –3 ₁₃	–0,007	0,0069	2,8
4 ₁₄ –5 ₁₅	–0,009	–0,0084	6,6
4 ₀₄ –5 ₀₅	–0,007	–0,0065	7,1
5 ₀₅ –6 ₀₆	–0,010	–0,0090	10
6 ₁₆ –7 ₁₇	–0,015	–0,0136	9,3

Необходимо отметить, что расчеты [20] сдвига центров линий H_2O методом CRBF проведены в приближении средней относительной скорости. В [12] проведен анализ влияния этого приближения на результаты вычислений коэффициентов сдвига $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ и показано, что ошибка может достигать 20–25%. Для получения необходимой точности расчета следует учитывать распределение Максвелла для относительной скорости.

Как известно, формула (5) справедлива только в приближении Борна–Оппенгеймера, когда электронное и ядерное движения могут быть приближенно разделены. Поправка на отклонение от приближения Борна–Оппенгеймера обычно невелика для нижних колебательных состояний и составляет величину порядка λ^4 , где $\lambda = \sqrt{B/\omega}$ – параметр Ельяшевича (для H_2O $\lambda \sim 0,1$). Для высоковозбужденных колебательных состояний следует ожидать возрастания величины поправок.

Следует заметить, что формула (5) справедлива только в приближении Лондона [22], когда выражение в фигурных скобках представляется в виде

суммы двух слагаемых (индукционного C_6^{ind} и дисперсионного C_6^{disp}), причем дисперсионная часть потенциала приближенно выражается через поляризуемость молекулы H_2O в возбужденном колебательном состоянии:

$$C_6^{\text{disp}} = \frac{3}{2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \alpha_2 (\alpha_i - \alpha_f). \quad (9)$$

Точность этого приближения, по-видимому, невысока; как отмечено в [23], для случая взаимодействия атомов ошибка достигает 10%. Расчеты [20] используют то же самое приближение (5) для изотропной части поляризационного потенциала, что и в расчетах методом ATK в [9] и в данной статье. Однако в наших расчетах разности ($\alpha_i - \alpha_f$) подбираются подгонкой к измеренным значениям сдвига центров линий, а в [20] используется значение ($\alpha_i - \alpha_f$), полученное в *ab initio* расчетах.

Также необходимо подчеркнуть, что приближение (5) не учитывает вклад изотропной части атом-атомного потенциала. Действительно, главная часть атом-атомной поправки к потенциалу взаимодействия зависит от межмолекулярного расстояния как R^{-6} ; очевидно, что такую же зависимость имеет и его изотропная часть. Таким образом, атом-атомный потенциал должен давать такой же вклад в сдвиг линий, как и поляризационный. По-видимому, использование подгоночных параметров в методе CRBF должно уточнить расчеты коэффициентов сдвига линий.

Весьма важным результатом расчетов, проведенных в данной статье и в [5, 9, 10], является определение свойства «переносимости» подгоночного параметра ($\alpha_i - \alpha_f$). Как следует из результатов расчетов, данный параметр, будучи определенным из экспериментальных данных для одной пары молекул, например $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, может в дальнейшем использоваться для расчетов коэффициентов сдвига давлением других буферных газов, в частности инертных газов [5], CO_2 , H_2O , H_2 [10].

2.2. Корреляция между коэффициентами уширения и сдвига центров линий

Поскольку сдвиг давлением неполярных молекул линий H_2O высоколежащих колебательных полос определяется адиабатическим эффектом, приводящим к монотонной зависимости от квантовых чисел, то наблюдается корреляция между значениями полуширины и сдвига. Эта корреляция выражается в виде линейной регрессии $\delta = a\gamma + b$, где коэффициенты a и b определялись методом наименьших квадратов из подгонки к рассчитанным значениям. Для полосы $3\nu_1 + \nu_3$ корреляция выражается следующими формулами:

$$\begin{aligned} \delta_{\text{N}_2} &= 0,152\gamma_{\text{N}_2} - 0,0265, \\ \delta_{\text{O}_2} &= 0,633\gamma_{\text{O}_2} - 0,0658. \end{aligned} \quad (10)$$

Для полосы $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ зависимость имеет вид

$$\begin{aligned}\delta_{N_2} &= 0,262\gamma_{N_2} - 0,0436, \\ \delta_{O_2} &= 0,831\gamma_{O_2} - 0,0764.\end{aligned}\quad (11)$$

Формулы (10) и (11) позволяют оценить значение коэффициента сдвига центра линии, если известна ее полуширина, и могут оказаться полезными в ряде случаев. В [18] найдена корреляция между измеренными значениями сдвига и полуширины:

$$\begin{aligned}\delta_{N_2} &= 0,336\gamma_{N_2} - 0,0448, \\ \delta_{O_2} &= 0,631\gamma_{O_2} - 0,0640.\end{aligned}\quad (12)$$

Коэффициенты линейной регрессии в (12) определены из подгонки для всех измеренных значений полуширин и сдвигов центров линий в диапазоне $13550-13950 \text{ см}^{-1}$. Поскольку в указанном диапазоне наблюдаются линии трех полос: $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_3$, то формула (12) [18] является менее точной, чем формулы (10) и (11).

2.3. Определение колебательной зависимости изотропной части потенциала

Как уже говорилось выше, поляризуемость молекулы H_2O в возбужденном колебательном состоянии α_f определялась из подгонки рассчитанных коэффициентов сдвига к измеренным для трех линий каждой колебательной полосы. Найденное таким способом значение поляризуемости использовалось для расчетов сдвига центров других линий полосы, сдвига давлением других буферных газов. Такой способ определения поляризуемости впервые был предложен в [9], позднее его использовали другие авторы, в частности для расчетов полуширин линий методом CRBF [20].

Поскольку данная методика, основанная на определенном приближении, дает вполне удовлетворительный результат, то представляется полезным провести ее анализ и определить возможность усовершенствования, позволяющую извлекать из измеренных значений коэффициентов сдвига параметры, определяющие колебательную зависимость изотропной части поляризационных взаимодействий.

Изотропную часть межмолекулярного потенциала можно представить в виде разложения

$$V^{\text{iso}}(R, q) = \frac{C_6(q)}{R^6} + \frac{C_7(q)}{R^7} + \frac{C_8(q)}{R^8} + \dots, \quad (13)$$

где коэффициенты разложения есть функции нормальных колебательных координат q . В приближении малых колебаний эти коэффициенты также можно представить в виде разложений:

$$C_n(q) = C_n^{(0)} + \sum_a C_n^{(a)} q_a + \sum_{a \leq b} C_n^{(ab)} q_a q_b + \dots \quad (14)$$

Для учета внутримолекулярных взаимодействий — ангармоничности колебаний, случайных ре-

зонансов — необходимо использовать формулы метода контактных преобразований и получить «эффективные» величины $\tilde{C}_n(q)$. Действуя далее стандартным способом и вычисляя разность средних значений (14), можно получить для функции прерывания первого порядка следующее соотношение:

$$\begin{aligned}S_1(b, \nu) &= S_{1,ip}(b, \nu) - S_{1,fp}(b, \nu) = \\ &= \sum_n [\langle v_i | C_n(q) | v_i \rangle - \langle v_f | C_n(q) | v_f \rangle] \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt R^{-n}; \quad (15) \\ \langle v | C_n(q) | v \rangle &= C_n^{(0)} + \sum_{b=1}^3 C_n^{(aa)} - \\ &- \sum_b \frac{C_n^{(a)} k_{abb}}{\omega_b} - (1 - \delta_{b3}) \frac{3C_n^{(a)} k_{aaa}}{\omega_a} (\nu^a + 1/2). \quad (16)\end{aligned}$$

Здесь k_{abc} — ангармонические постоянные.

Согласно приведенным формулам и анализу, представленному выше, основная часть коэффициента сдвига для полос водяного пара в ближней ИК- и видимой областях определяется первыми и вторыми производными от изотропной части потенциала по нормальным координатам и линейно зависит от колебательных квантовых чисел. Очевидно, что это, с одной стороны, позволяет рассчитать изотропную часть потенциала, если известны коэффициенты разложений (14).

С другой стороны, формулы (15), (16) позволяют определять параметры $C_n^{(0)}$, $C_n^{(a)}$, $C_n^{(ab)}$ из измеренных значений сдвигов линий нескольких колебательных полос. При этом слагаемое $S_2(b, \nu)$, определяемое анизотропной частью межмолекулярного потенциала (диполь-квадрольным взаимодействием в нашем случае), должно рассчитываться по известной зависимости среднего дипольного момента от колебательных квантовых чисел.

Заключение

В данной статье представлены результаты расчета сдвига центров 186 линий H_2O полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ давлением азота, кислорода и водяного пара. Для расчета использовался модифицированный метод АТК, включающий учет эффектов внутримолекулярной динамики, вклад изотропной части поляризационных взаимодействий, распределения Максвелла для относительной скорости. Получено удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями коэффициентов сдвига [18, 19]. Проведен сравнительный анализ методов АТК и CRBF. Показано, что для случая сильных столкновений результаты расчетов разными методами отличаются не более чем на 10%. Полученные в данной работе уравнения линейной регрессии (10), (11) позволяют проводить оценки сдвига центров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2, -\text{O}_2$ полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$. Впервые поставлена обратная задача по определению

колебательно-зависимых параметров изотропной части межмолекулярного потенциала из измерений сдвига центров линий H_2O .

1. Быков А.Д., Пономарев Ю.Н., Фирсов К.М. Учет сдвига центров линий поглощения атмосферных молекул давлением воздуха в задачах переноса узкополосного оптического излучения // Оптика атмосфер. и океана. 1992. Т. 5. № 9. С. 918–930.
2. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Tikhomirov B.A., Romanovskii O.A. Influence of the shifts of H_2O absorption lines with air pressure on the accuracy of the atmospheric humidity profiles measured by the differential-absorption method // Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 318–320.
3. Быков А.Д., Воронин Б.А., Науменко О.В., Сеница Л.Н., Фирсов К.М., Чеснокова Т.Ю. Вклад слабых линий поглощения водяного пара в ослабление коротковолнового излучения // Оптика атмосфер. и океана. 1999. Т. 12. № 9. С. 288–293.
4. Воронин Б.А., Чеснокова Т.Ю., Серебренников А.Б. Оценка роли слабых линий поглощения водяного пара в переносе солнечного излучения // Оптика атмосфер. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 788–791.
5. Быков А.Д., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Сдвиги линий поглощения H_2O в полосе $\nu_1 + 3\nu_3$, индуцированные давлением благородных газов // Оптика атмосфер. и океана. 1994. Т. 4. № 9. С. 1207–1219.
6. Stroynova V.N. Influence of the line shift temperature dependence on the atmospheric absorption // Proc. SPIE. 2003. V. 5311. P. 224–228.
7. Partridge H., Schwenke D.W. 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.
8. Tsao C.J., Curnutte B. Line-widths of pressure-broadening spectral lines // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1961. V. 2. P. 41–91.
9. Гроссман В.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д., Капитанов В.А., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Сеница Л.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Экспериментальное и теоретическое исследование сдвигов линий H_2O давлением N_2 , O_2 и воздуха // Оптика атмосфер. 1990. Т. 3. № 7. С. 675–690.
10. Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Сдвиги линий поглощения H_2O в полосе $\nu_1 + 3\nu_3$, индуцированные давлением H_2 , CO_2 и H_2O // Оптика атмосфер. 1992. Т. 5. № 9. С. 900–906.

11. Быков А.Д., Стройнова В.Н. Расчет полуширин и сдвигов линий поглощения водяного пара давлением двуокиси серы // Оптика атмосфер. 1991. Т. 4. № 7. С. 713–717.
12. Стройнова В.Н. Численный анализ коэффициентов уширения и сдвига колебательно-вращательных линий водяного пара: Дис... к.ф.-м.н. Томск: ИОА СО РАН, 1991.
13. Быков А.Д., Воронин Б.А., Воронина С.С. Оценки вращательных постоянных для колебательных состояний типа $(0v_20)$ молекулы воды // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15. № 12. С. 1051–1055.
14. Davies R.W., Oli B.A. Theoretical calculations of H_2O linewidths and pressure shifts: comparison of the Anderson theory with quantum many-body theory for N_2 and air-broadening lines // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1978. V. 20. P. 95–120.
15. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. The vibrational analysis of H_2O // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 99. P. 221–227.
16. Mandin J.Y., Chevillard J.P., Camy-Peyret C. The high-resolution spectrum of water vapour between 13200 and 16500 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 116. P. 167–190.
17. Clough S.A., Beers Y., Klein G.P., Rothman L.S. Dipole moment of water from Stark measurements of H_2O , HDO , D_2O // J. Chem. Phys. V. 59. P. 2254–2259.
18. Grossmann B.E., Browell E.V. Water vapour line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720 nm wavelength region // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562–595.
19. Grossmann B.E., Browell E.V. Spectroscopy of water vapor in the 720-nm wavelength region: line strengths, self-induced pressure broadenings and shifts, and temperature dependence of linewidths and shifts // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264–294.
20. Lynch B., Gamache R.R., Neshiba S.P. N_2 and O_2 induced halfwidths and line shifts of water vapor transitions in the $(301)\leftarrow(000)$ and $(221)\leftarrow(000)$ bands // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 59. P. 595–613.
21. Labany B., Bonamy J., Robert D., Hartmann J.M., Taine J. Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. II. Theoretical model for both distant and close collisions // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4256–4267.
22. Huiszoon C. Ab initio calculations of multipole moments, polarizabilities and isotropic long range interaction coefficients for dimethylether, methanol, methane, and water // Mol. Phys. 1986. V. 58. P. 865–885.
23. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.

A.D. Bykov, V.N. Stroynova. Shift of H_2O absorption line centers in the range 13550–13950 cm^{-1} .

The calculated coefficients for 186 H_2O lines shifted by pressure of air, nitrogen, oxygen, and water vapor are presented. Anderson–Tsao–Curnutte technique taking into account the intramolecular interactions, polarization part of intermolecular potential, and Maxwell distribution for relative velocity is applied. Statistic analysis of calculated results demonstrates a good agreement with experimental data. The derived formulae allow one to estimate the line shift value using the known calculated half-widths. The comparative analysis of ATK and CRBF methods shows the difference between calculation results to not exceed 10%. The inverse problem of restoration of vibrationally dependent parameters of isotropic polarization interactions from center line shift measurements is decided for the first time.