

А.Д. Быков, В.В. Лазарев, Ю.Н. Пономарев, В.Н. Стройнова, Б.А. Тихомиров

СДВИГИ ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ H_2O В ПОЛОСЕ $\nu_1 + 3\nu_3$ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ДАВЛЕНИЕМ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Представлены результаты измерений коэффициентов сдвигов линий поглощения H_2O в полосе $\nu_1 + 3\nu_3$, которые индуцированы столкновениями с атомами He, Ne, Ar, Kr, Xe. Получены формулы и проведены расчеты сдвигов исследуемых линий. Получены простые соотношения, позволяющие связать величину сдвига с поляризуемостью возмущающего атома. Обсуждаются экспериментальные результаты и вопросы развития теории.

Введение

Экспериментальные и теоретические исследования сдвигов спектральных линий молекул, индуцированных столкновениями с атомами и молекулами, актуальны для понимания природы сил межмолекулярного взаимодействия в газах, дают информацию о характеристиках потенциала межмолекулярного взаимодействия, сечениях столкновений и поляризуемости молекул в возбужденных состояниях [1]. Существует вполне обоснованное предположение, что коэффициенты сдвига более чувствительны к изменению характеристик потенциала межмолекулярного взаимодействия, чем полуширины. Исследования сдвигов линий поглощения H_2O , O_3 , CO_2 , CH_4 в инфракрасном и видимом диапазонах спектра представляют и очевидный практический интерес, так как эти газы определяют ослабление оптического излучения в планетарных атмосферах. Знание коэффициентов сдвига отдельных линий H_2O необходимо при решении обратной задачи зондирования концентрации водяного пара по вертикальным и наклонным трассам [2]. Данные об уширении и сдвиге спектральных линий H_2O такими газами, как He и H_2 , могут быть использованы для анализа светоиндуцированного дрейфа в звездных атмосферах.

Исследования сдвигов спектральных линий молекул давлением инертных газов представляют особый интерес для теории столкновений. В данном случае ситуация является в некотором смысле <простейшей>. Атомы благородных газов имеют замкнутые электронные оболочки и в основном электронном состоянии не имеют постоянных электрических моментов. Энергия, которая требуется для перевода атома инертного газа в возбужденное состояние, велика по сравнению со средней тепловой энергией, поэтому они могут рассматриваться как бесструктурные частицы. В связи с этим совокупность экспериментальных данных по сдвигу δ и полуширине γ линий поглощения, индуцированных давлением инертных газов, измерения зависимости δ и γ от атомного веса или поляризуемости атома буферного газа представляют большой интерес для проверки точности различных методов расчета этих величин, в частности, методов, использующих прямое вычисление элементов матрицы рассеяния [3].

В настоящее время состояние исследований сдвигов спектральных линий H_2O давлением атомарных газов следующее. В [4] приведены данные измерений зависимости отношения коэффициента сдвига к коэффициенту уширения от длительности столкновения, полученные на диодном лазерном спектрометре для линии поглощения H_2O , соответствующей переходу $7_{07} - 8_{18}$ в полосе ν_2 . Анализ, представленный в [4], указывает на различие в формировании сдвига давлением легких (He, Ne) и тяжелых (Xe) частиц – в первом случае преобладающими являются неадиабатические процессы, во втором – адиабатические. Измерения коэффициентов сдвига линий поглощения воды давлением Ar и Xe в ИК- и видимом диапазонах представлены в [9, 24]. Данные по зависимости сдвига и полуширины одной из линий поглощения полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ от поляризуемости атомов уширяющего инертного газа приведены в [5] без детального анализа и сопоставления с данными теоретических расчетов.

При вычислении сдвигов и полуширин спектральных линий молекул по полуклассической ударной теории существенными являются следующие обстоятельства.

Во-первых, в ряде случаев даже простой вариант теории (приближение Андерсона – Цао – Карната [6] (АЦК)) способен дать достаточно точные значения коэффициентов сдвига линий. В первую очередь, это относится к случаю уширения спектральных линий столкновениями с полярными молекулами. В частности, даже такое явление, как <осциллирующие сдвиги>, т. е. чередование знака сдвига в зависимости от четности квантового числа J для одной колебательной полосы молекулы HCl, хорошо описываются с помощью метода АЦК [7]. Вполне удовлетворительное согласие расчетов по методу АЦК с экспериментом получено для NH₃, H₂O и ряда других молекул при самоуширении или уширении столкновениями с полярными молекулами [8 – 11].

Сравнение расчетных и экспериментальных значений сдвигов, индуцированных столкновениями с неполярными молекулами, показывает, что определенная модификация метода АЦК, введение подгоночного параметра (поляризуемости молекулы в верхнем колебательном состоянии) позволяют достичь согласия с экспериментом для линий H₂O в видимой и ближней ИК-области, уширенных столкновениями H₂O с N₂ и O₂. В то же время обнаруживается расхождение с данными измерений на Фурье-спектрометрах для основных полос поглощения воды.

Причины этого неясны, это могут быть и ошибки измерений, и недостатки теоретических моделей. Однако в любом случае для расчета коэффициентов сдвига спектральных линий H₂O давлением ряда газов, например, H₂ [12], инертных газов [5], или для линий O₃, уширенных столкновениями с N₂ или O₂ [13], необходимо модифицировать расчетные методы за счет отказа от некоторых упрощений, например, приближения классических прямолинейных траекторий, процедуры прерывания, приближения изолированной линии.

Тем не менее, излишнее усложнение расчетов также нежелательно; простота и обоснованность метода АЦК должны быть сохранены. Данные о зависимости сдвига и уширения спектральных линий молекул, индуцированных столкновениями с атомами инертных газов, необходимы для уточнения теоретических моделей, так как они позволяют проследить изменения во взаимодействии сталкивающихся частиц при вариации массы и поляризуемости возмущающего атома.

Во-вторых, при вычислении коэффициентов сдвига необходимо учитывать колебательную зависимость межмолекулярного потенциала, в частности его изотропной части. Сдвиг линий при столкновениях с атомами инертных газов определяется индукционным и дисперсионным взаимодействиями, которые дают вклад как в первый, так и во второй порядки функции прерывания [19]. Величина сдвига определяется поляризуемостью поглощающей молекулы в возбужденном колебательном состоянии и поляризуемостью атома уширяющего газа. В [1] показано, что существует возможность определить параметры поляризационного взаимодействия из сравнения расчетного значения сдвига с измеренным, а также колебательную зависимость средней поляризуемости поглощающей молекулы. По-видимому, по величине сдвига можно определить зависимость от колебательных квантовых чисел даже отдельных компонент тензора поляризуемости поглощающей молекулы в возбужденном состоянии [14].

Мы считаем, что анализ результатов измерений сдвигов спектральных линий дает наиболее реальную возможность оценить зависимость параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия от колебательного квантового числа, особенно при взаимодействии молекул с атомами инертных газов, когда отсутствует вклад в сдвиг от электростатических взаимодействий. Наряду с упомянутыми выше возможностями уточнения методов расчета сдвигов (отказ от применения теории возмущений и процедуры прерывания Андерсона, учет искривления траекторий сталкивающихся частиц и т.д.) необходима проверка приближения Унзольда [14]. Это приближение используется при вычислении энергий индукционного и дисперсионного взаимодействий и позволяет выразить их величины через поляризуемости и первые потенциалы ионизации поглощающей молекулы и буферного атома (молекулы). Очевидно, что при нарушении условия его применимости оценки поляризуемости поглощающей молекулы в колебательных состояниях провести невозможно. Если же приближение Унзольда выполняется, то можно определить поляризуемость поглощающей молекулы в возбужденном колебательном состоянии для определенного партнера по столкновению и затем использовать полученное значение поляризуемости для расчетов сдвигов линий, индуцированных давлением других газов.

В-третьих, измеряемые сдвиги линий увеличиваются при переходе от чисто вращательного спектра (микроволновый диапазон) к колебательно-вращательному спектру (переходы в высоковозбужденные колебательные состояния – коротковолновый диапазон). Поэтому точ-

ность определения поляризуемости выше при использовании данных о сдвигах линий в спектрах ближнего ИК- и видимого диапазонов. Более того, так как величина сдвига в этих областях спектра (для линий поглощения H₂O, например) определяется колебательным эффектом, то именно в этом диапазоне обработка данных по сдвигам может дать наиболее полную и точную информацию о зависимости параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия от колебательных квантовых чисел.

Наша цель заключалась в измерении коэффициентов сдвига линий поглощения H₂O в полосе $\nu_1 + 3\nu_3$, индуцированных столкновениями с атомами инертных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe, в проведении расчетов сдвигов и сравнении экспериментальных и теоретических результатов между собой и с измерениями других авторов.

Эксперимент

Измерения сдвигов трех линий поглощения H₂O полосы $\nu_1 + 3\nu_3$, индуцированных давлением He, Ne, Ar, Kr, Xe, выполнялись на двухканальном оптико-акустическом спектрометре с перестраиваемым по частоте лазером на рубине. Спектрометр имел следующие технические характеристики:

- спектральное разрешение не хуже $0,013 \pm 0,002 \text{ см}^{-1}$;
- пороговую чувствительность по коэффициенту поглощения $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$;
- диапазон перестройки лазерной частоты от 14397 до 14405 см^{-1} .

Две оптико-акустические ячейки располагались одна за другой на оси лазерного пучка. Обе ячейки были соединены с вакуумным постом, с помощью которого обеспечивались их откачка и заполнение газом или смесью газов при заданном давлении. Первая ячейка обычно заполнялась чистым водяным паром при давлении несколько Торр, а вторая – смесью того же количества водяного пара с буферным газом.

Таким образом, в эксперименте одновременно регистрировались доплеровский контур линии поглощения чистого водяного пара с несмещенной центральной частотой (первая ячейка) и контур той же линии, уширенный и сдвинутый столкновениями с атомами или молекулами буферного газа (вторая ячейка). Длина волны излучения лазера менялась от импульса к импульсу дискретным образом. Ширина спектра и изменение длины волны лазерного излучения измерялись интерферометром Фабри – Перо с разрешением не хуже $0,002 \text{ см}^{-1}$. Регистрация интерференционной картины и измерение диаметров интерференционных колец, по которому рассчитывалось изменение длины волны излучения, осуществлялись системой фотозлектрической регистрации.

Величина сдвига определялась по смещению максимума контура линии поглощения H₂O в смеси с инертным газом (вторая оптико-акустическая ячейка) относительно максимума доплеровского контура линии поглощения чистого H₂O при низком давлении (первая ячейка). Измерения сдвига проводились для нескольких давлений буферного газа от 100 до 760 Торр. При обработке измеренных при дискретной перестройке длины волны контуров использовался алгоритм подгонки экспериментальных точек к фойгтовскому контуру, предложенный в [15]. Было проверено, что в пределах погрешности измерений сдвига, которая была оценена в [5] и оказалась равной $0,002 \text{ см}^{-1}$, сдвиг исследуемых спектральных линий H₂O для каждого из инертных газов линейно зависит от давления уширяющего газа. После этого определялась величина коэффициента сдвига. Определенные из эксперимента коэффициенты сдвига для всех типов уширяющих атомов приведены в табл. 1 (второй столбец).

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения коэффициентов сдвига линии поглощения H₂O 4₁₄ – 5₁₅ полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ давлением благородных газов

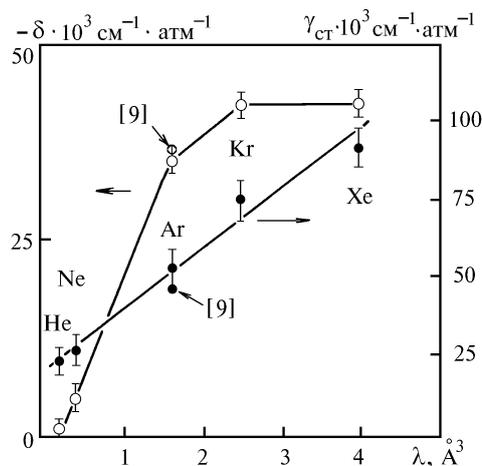
Буферный газ	Коэффициент сдвига, $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$				Полуширина $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ эксперимент
	эксперимент	δ_1	δ_{11}	δ_3	
He	$0 \pm 0,002$	-0,022	-0,011	-0,006	$0,024 \pm 0,006$
Ne	$-0,005 \pm 0,002$	-0,021	-0,017	-0,010	$0,027 \pm 0,006$
Ar	$-0,035 \pm 0,002$	-0,031	-0,032	-0,032	$0,053 \pm 0,006$
Kr	$-0,043 \pm 0,002$	-0,034	-0,039	-0,039	$0,075 \pm 0,006$
Xe	$-0,043 \pm 0,002$	-0,039	-0,053	-0,053	$0,093 \pm 0,006$

В табл. 2 приведены результаты сопоставления погрешностей измерения сдвигов и полуширин линий поглощения H_2O на различных лазерных спектрометрах видимого и ИК-диапазонов. Табл. 2 иллюстрирует возможности метода двухканальной оптико-акустической спектроскопии, позволяющей с измерительными ячейками малых размеров (по сравнению с многоходовыми бугеровскими кюветами) исследовать сдвиги очень слабых спектральных линий, характеризующихся поглощением в максимуме $\leq 10^{-7} \text{ см}^{-1}$. Точность измерений даже при работе с импульсными лазерами достаточно высока. Наряду с измерениями сдвигов линий поглощения H_2O проведены измерения их полуширин (табл. 1, последний столбец).

Таблица 2

Характеристики лазерных спектрометров для исследования уширения и сдвига линий поглощения H_2O давлением посторонних газов

Тип лазерного спектрометра (спектральный диапазон, уширяющие газы)	Тип лазера, ширина линии излучения лазера, см^{-1}	Ошибки измерений		Литература
		центра линии или сдвига, см^{-1}	полуширины, см^{-1}	
Спектрофотометр с кюветой Уайта, 920 – 1070 см^{-1} , (010), H_2O , N_2	диодный лазер $2 \cdot 10^{-4}$	–	$4 \cdot 10^{-4}$	[25]
Лазерный спектрофотометр с многопроходной кюветой, 1280 – 1300 см^{-1} , (020), H_2O , O_2 , N_2 , воздух, Ar	диодный лазер $3 \cdot 10^{-5}$	сдвиг $2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	[24]
Лазерный спектрофотометр с кюветой Уайта, 1946 – 1980 см^{-1} , (020), H_2O , O_2 , N_2 , воздух	диодный лазер $3 \cdot 10^{-5}$	центр линии $1 \cdot 10^{-4}$ сдвиг $2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	[26 – 28]
Лазерный спектрометр ИК-диапазона, H_2O , N_2 , CO_2 , CO , CH_4 , He, Ne, Ar, Kr, Xe	диодный лазер $10^{-4} - 10^{-5}$	центр линии, сдвиг $(0,6-4) \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	[4]
Лазерный спектрофотометр с кольцевым лазером на стекле с неодимом, 9240 – 9520 см^{-1} , (012), воздух	лазер на стекле с неодимом $7 \cdot 10^{-5}$	сдвиг $3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	[2]
Спектрофотометр, 10350 см^{-1} , (102), H_2O , N_2 , воздух	–	сдвиг $2 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	[29]
Двухканальный лазерный спектрофотометр с кюветой Уайта (2 м), 13350 – 13950 см^{-1} , (221, 202, 301, 141, 042, 320, 122), H_2O , O_2 , N_2 , Ar, Xe, воздух	кольцевой лазер на красителе $1 \cdot 10^{-4}$	центр линии, сдвиг $1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	[9, 21, 22]
Двухканальный ОА-спектрометр, 13700 – 14000 см^{-1} , (301), воздух	импульсный лазер на красителе $1 \cdot 10^{-4}$	центр линии $1 \cdot 10^{-3}$ сдвиг $1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	[30]
Лазерный спектрофотометр с кюветой Уайта (30 м), 16100 – 17450 см^{-1} , (401), H_2O , воздух	кольцевой лазер на красителе $7 \cdot 10^{-4}$	центр линии $1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	[31]
Двухканальный внутривибраторный лазерный ОА-спектрометр, 16100 – 17540 см^{-1} , (401), $CH_3 - CO - CH_3$, воздух	лазер на красителе $1 \cdot 10^{-3}$	центр линии, сдвиг $1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	[32]



Зависимость коэффициентов столкновительного уширения ($\gamma_{ст}$) и сдвига (δ) линии поглощения H_2O ($\nu_3=14397, 3638 \text{ см}^{-1}$) от поляризуемости атомов уширяющих инертных газов

На рисунке представлен вид зависимостей коэффициентов сдвига и уширения от поляризуемости атома буферного газа по результатам измерений на двухканальном оптико-акустическом спектрометре. На график нанесены данные из статьи [9], полученные на лазерном спектрофотометре для линий поглощения H_2O полосы $3\nu_1 + \nu_3$, то есть полосы, аналогичной исследуемой нами.

Расчеты коэффициентов сдвига

Значения поляризуемости молекулы H_2O в колебательном состоянии (103) взято из [1], где оно было определено из измерений сдвигов тех же линий полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ давлением воздуха. Поэтому расчеты коэффициентов сдвига линий поглощения H_2O давлением инертных газов, полученные нами, можно считать предсказательными.

Предварительные расчеты, проведенные по методу АЦК с учетом поляризационных взаимодействий в первом и втором порядках функции прерывания, а также с учетом колебательной зависимости поляризуемости и дипольного момента молекулы H_2O , показали следующее.

Во-первых, основной вклад в величину сдвига (около 90%) дают поляризационные взаимодействия, учитываемые в слагаемом первого порядка функции прерывания $S(b)$.

Во-вторых, зависимость коэффициентов сдвига от вращательных квантовых чисел – слабая.

В-третьих, радиус прерывания очень мал и варьируется от 2 Å для столкновений $\text{H}_2\text{O} - \text{He}$ до 4 Å для $\text{H}_2\text{O} - \text{Xe}$.

В соответствии с классификацией, предложенной в [16], столкновения молекулы H_2O с легкими атомами следует рассматривать как слабые. Оценка в приближении полного резонанса столкновений H_2O с He, Ne (в действительности резонансного обмена энергией в данном случае не наблюдается, поскольку возмущающий атом рассматривается как бесструктурная частица) минимального прицельного расстояния теории АЦК b_0 дает значение b_0 , которое меньше, чем r_0 – расстояние наибольшего сближения [16]. Как показывают результаты [16] и наши предварительные расчеты, в этом случае <стандартный> вариант метода АЦК дает значительную ошибку и необходима модификация метода.

В [17] было обнаружено, что для столкновений молекулы H_2O с атомами He, Ne важным является эффект искривления траектории при столкновении, который дает поправку к сдвигу линии до 45%, уменьшая величину сдвига.

Для расчетов значений коэффициентов сдвига линий H_2O давлением инертных газов воспользуемся методом [18], исключая процедуру прерывания Андерсона. Выражение для коэффициента сдвига в этом случае записывается следующим образом:

$$\delta = \frac{n}{c} \int_0^\infty F(V) V dV \int_0^\infty b db \exp[-\text{Re } S_2(b)] \sin[S_1(b) + \text{Im } S_2(b)], \quad (1)$$

где n – концентрация буферных частиц; c – скорость света в вакууме; V – относительная скорость движения поглощающей и уширяющей частиц, подчиняющаяся распределению Максвелла $F(V)$; b – прицельное расстояние. Суммирование по вращательным состояниям буферной частицы отсутствует, поскольку энергетический спектр атома не имеет вращательной структуры. Функция прерывания $S(b) = S_1(b) + S_2(b)$ определяется в данном случае вкладами поляризационных взаимодействий:

$$S_1(b) = \left(-i \frac{3\pi}{8 h V b^5} \right) \{ (d_{v_i}^2 - d_{v_f}^2) \alpha_2 + \bar{\epsilon} \alpha_2 (\alpha_{v_i} - \alpha_{v_f}) \}; \quad (2)$$

$$\text{Re } S_2(b) = \frac{21 \pi^2}{1280 (h V)^2 b^{10}} \left\{ \sum_i C_{20}(i2; i'2) \text{Re } g_1(k_{i'}) + \right.$$

$$+ \sum_f C_{20}(f2; f2) \operatorname{Re} g_1(k_{ff'}) - 2 WC_{20}(i2; i2) C_{20}(f2; f2) \Big\}; \quad (3)$$

$$\operatorname{Im} S_2(b) = \frac{21 \pi^2}{1280 (h V)^2 b^{10}} \left\{ \sum_{i'} C_{20}(i2; i'2) \operatorname{Im} g_1(k_{ii'}) - \sum_{f'} C_{20}(f2; f2) \operatorname{Im} g_1(k_{ff'}) \right\}. \quad (4)$$

Здесь d_{v_i}, d_{v_f} – дипольные моменты молекулы H_2O в основном и возбужденном колебательных состояниях i и f соответственно; $\alpha_{v_i}, \alpha_{v_f}$ – соответствующие поляризуемости; α_2 – поляризуемость буферного атома; $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – потенциалы ионизации молекулы H_2O и буферного атома соответственно; $C_{20}(i2; i'2), C_{20}(f2; f2)$ представляют квадраты приведенных матричных элементов, определяющие вероятность переходов $i \rightarrow i', f \rightarrow f'$ в молекуле H_2O . Выражения для них приведены в [19], индексы 2 в $C_{20}(i2; i'2), C_{20}(f2; f2)$ обозначают квантовые числа возмущающей частицы; $\operatorname{Re} g_1(k), \operatorname{Im} g_1(k)$ – реальная и мнимая части резонансной функции; $k_{ii} = 2\pi c b \omega_{ii} / V$ – параметр Мессе, зависящий от частот виртуальных переходов ω_{ii} , прицельного расстояния b и относительной скорости сталкивающихся частиц V , $\omega = |j_i j_f j_i j_f| 12$ – коэффициент Рака.

Выражения (2) – (4) расходятся при $b \rightarrow 0$, так что интеграл по прицельному расстоянию в (1) также расходится на нижнем пределе в теории АЦК, где эта расходимость устраняется с помощью процедуры прерывания.

Интеграл (1) можно вычислить аналитически, если свести зависимость от прицельного расстояния в показателе экспоненты к степенной, используя приближенное выражение для $\operatorname{Re} S_2(b)$, и разложить второй множитель в подынтегральной функции в ряд. Это позволяет вычислить интеграл (1), не пользуясь приближением прерывания, экспоненциальный множитель в подынтегральном выражении при этом становится <обрезающим фактором>.

Расчеты [1] показали, что $|S_1(b)| \gg |\operatorname{Im} S_2(b)|$ для линий в видимой области спектра, поэтому вкладом $\operatorname{Im} S_2(b)$ можно пренебречь. Кроме того, третье слагаемое в (3) на два порядка меньше суммы первых двух, следовательно, им также можно пренебречь. Для вычислений используем приближение средней скорости и приближение <полного резонанса>: $k_{ii} = 0$, при этом $\operatorname{Re} g_1(k_{ii}) = 1$ и выражение (3) для действительной части функции прерывания упрощается.

Введем обозначения:

$$A = \frac{21 \pi^2}{1280 (h V)^2} \left\{ \sum_{i'} C_{20}(i2; i'2) + \sum_f C_{20}(f2; f2) \right\}; \quad (5)$$

$$B = \left(-\frac{3 \pi}{8 h V} \right) \left\{ (d_{v_i}^2 - d_{v_f}^2) \alpha_2 + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \alpha_2 (\alpha_{v_i} - \alpha_{v_f}) \right\}. \quad (6)$$

Используя указанные приближения, представим (1) в виде

$$\delta = \frac{n V}{2 c} \int_0^\infty b d b \exp \left[-\frac{A}{b^{10}} \right] \frac{B}{b^5}. \quad (7)$$

Вводя далее замену переменных $Ab^{-10} \equiv x$, получим

$$\delta = \frac{n V B A^{-3/10}}{2 c 10} \int_0^\infty d x e^{-x} x^{-(3/10-1)}. \quad (8)$$

Интеграл сводится к табличному [20] и выражается через Γ -функции. Окончательно получаем

$$\delta = \frac{n V}{2 c} B A^{-0.3} (0,1) \Gamma(0,3). \quad (9)$$

Выражение (9) аналогично выражению для сдвига линии в методе АЦК, но вместо параметра прерывания $b_0^{-3/5}$ теории Андерсона [6] содержит множители $DA^{-3/10} \Gamma(0,3)$. Силы линий $C_{20}(i2; i'2)$, $C_{20}(f2; f'2)$ при учете резонансного условия после суммирования по виртуальным переходам принимают вид

$$\begin{aligned} C_{20}(i2; i'2) &= \frac{1-\sqrt{3/2}}{\sqrt{2}} d_{v_i}^2 \alpha_2 + \frac{2}{\sqrt{2}} \bar{\varepsilon} \alpha_2 (\alpha_{v_i} - \alpha_{z_z}^i); \\ C_{20}(f2; f'2) &= \frac{1-\sqrt{3/2}}{\sqrt{2}} d_{v_f}^2 \alpha_2 + \frac{2}{\sqrt{2}} \bar{\varepsilon} \alpha_2 (\alpha_{v_f} - \alpha_{z_z}^f). \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $\alpha_{z_z}^i$, $\alpha_{z_z}^f$ – z -компоненты тензора поляризуемости H_2O в колебательных состояниях i и f соответственно. Величина $\alpha_{z_z}^f$ оценивалась таким образом, чтобы изменение z -компоненты было пропорционально изменению средней поляризуемости при колебательном возбуждении молекулы H_2O . После подстановки (10) в (5), а (5) и (6) в (9) получим простое выражение для коэффициента сдвига в ударном приближении, учитывающее колебательную зависимость сдвига и вклады от столкновений с малыми прицельными расстояниями $b < r_c$:

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{n}{2c} (0,1) \Gamma(0,3) \left(-\frac{3\pi}{8h} \right) \{ (d_{v_i}^2 - d_{v_f}^2) \alpha_2 + \bar{\varepsilon} \alpha_2 (\alpha_{v_i} - \alpha_{v_f}) \} \times \\ &\times \left\{ \frac{21\pi^2}{1280(hV)^2} \left[\frac{1-\sqrt{3}}{\sqrt{2}} (d_{v_i}^2 + d_{v_f}^2) \alpha_2 + \frac{3}{\sqrt{2}} \bar{\varepsilon} \alpha_2 (\alpha_{v_i} - \alpha_{z_z}^i + \alpha_{v_f} + \alpha_{z_z}^f) \right] \right\}^{-0,3}. \end{aligned} \quad (11)$$

Аналогичные выражения получены ранее в [23] для коэффициентов уширения линий. Выражение (11) не зависит от вращательных квантовых чисел, а только от колебательных, что проявляется в колебательной зависимости компонент тензора поляризуемости.

Обсуждение результатов

Нужно заметить, что измерения [4, 5, 9, 21] демонстрируют слабую зависимость сдвига от вращательных квантовых чисел. Например, коэффициент сдвига давлением A_j изменяется от $-0,0280$ для $j=0$, $K_a=0$ до $-0,0421 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для $J=9$, $K_a=0$, т.е. на 50% [9] в полосе $3\nu_1 + \nu_3$. В то же время коэффициенты сдвига при уширении N_2 меняются от $-0,0070$ до $-0,0290 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, т.е. в три раза, при изменении J в том же диапазоне [9]. Результаты расчетов также свидетельствуют о том, что сдвиги линий H_2O давлением инертных газов слабо зависят от вращательных квантовых чисел.

Таким образом, выражение (11) позволяет вычислить некоторое усредненное значение коэффициента сдвига линий данной полосы и описать его колебательную зависимость, а также зависимость от поляризуемости уширяющего атома. В частности, из (12) следует, что сдвиг зависит от поляризуемости атома нелинейно ($\delta \sim \alpha^{0,7}$) что полностью объясняет найденную экспериментально [5] зависимость сдвига линий H_2O в полосе $\nu_1 + 3\nu_3$ от поляризуемости буферного атома.

В табл. 1 приводятся расчетные значения коэффициента сдвига вместе с измеренными: δ_1 – результат расчета, учитывающего только вклад от члена первого порядка функции прерывания, с использованием процедуры прерывания Андерсона; δ_{11} – расчет, использующий формулу (11); δ_3 – коэффициенты сдвига с учетом поправочных коэффициентов [17] на искривление траектории для легких атомов He и Ne. В последней графе таблицы приведены измеренные в [5] значения полуширин. Из сравнения измеренных и расчетных значений коэффициентов сдвига видно, что отказ от процедуры прерывания и уточнение зависимости $S(b)$ вблизи $b = b_0$ значительно улучшает согласие с экспериментальными данными для легких атомов He и Ne. Например, в случае уширения He сдвиг уменьшается в два раза по сравнению с расчетом по методу АЦК. Применение поправочных коэффициентов из [17] также улучшает согласие с

измеренными значениями, в результате чего расчетные величины согласуются с экспериментом даже для легких атомов He и Ne.

В данной статье расчет сдвига проведен для пяти буферных газов без использования каких-либо подгоночных параметров. Значение поляризуемости молекулы H₂O в верхнем колебательном состоянии α_{v_i} определено ранее по сдвигу линий H₂O давлением воздуха [1]. Здесь необходимо заметить, что как данный расчет, так и ранее проведенные расчеты сдвигов линий H₂O давлением N₂, O₂ [1], SO₂ [11], CO₂, H₂O [12] хорошо согласуются с измеренными значениями сдвигов линий, причем ни в одном из них не использовалась подгоночная процедура. Следовательно, можно утверждать, что соотношение

$$C_6^{\text{disp}} = \frac{3}{2} \varepsilon \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \alpha_2, \quad (12)$$

следующее из приближения Унзольда [14] и позволяющее оценить дисперсионную энергию, вполне приемлемо для расчета сдвигов линий. Использование этого приближения позволяет предсказать сдвиг не только давлением полярных молекул или молекул, имеющих собственный квадрупольный момент, но и сдвиг давлением инертных газов.

Следует обозначить границы применимости (11). Формула (11) позволяет учесть вклад сдвиг от $S_1(b)$, т.е. монотонную отрицательную компоненту сдвига, не зависящую от вращательного квантового числа J . При этом осциллирующая компонента, т.е. вклады от переходов с разными по знаку частотами, не учитываются в расчете. Следовательно, формула (11) применима для вычисления сдвигов линий, образованных переходами на высоковозбужденные состояния, при условии, что буферная частица имеет малый электрический момент либо не имеет такового.

В качестве примера в табл. 3 представлено сравнение экспериментальных и рассчитанных по формуле (11) средних значений коэффициентов сдвига для полосы $3\nu_1 + \nu_3$. Можно видеть, что рассчитанные средние значения для N₂, O₂, Ar и Xe удовлетворительно согласуются с полученными из эксперимента [4, 5, 9, 21]. В другом случае, когда вклад от $S_2(b)$ превышает вклад $S_1(b)$ (например, при самоуширении линий воды), сдвиги линий невозможно описать формулой (11) и результат расчета по формуле (11) отличается от экспериментального [22]. Для сдвигов линий давлением Хе, по-видимому, необходимо учесть вклад поляризационных взаимодействий в $S_2(b)$, так как атом Хе имеет большую поляризуемость. Поскольку этот вклад не учитывается в нашем расчете, для сдвигов линий H₂O давлением Хе в полосе $3\nu_1 + \nu_3$ также наблюдается плохое согласие с экспериментальными данными [21].

Таблица 3

Средние значения коэффициентов сдвига для полос поглощения $3\nu_1 + \nu_3$ воды (см⁻¹·атм⁻¹)

Буферный газ	Среднее по всем линиям (эксперимент)	Среднее по десяти линиям (эксперимент)	Рассчитанное по формуле (12) среднее значение
H ₂ O	+0,0037 (79 линий)	+0,0020	-0,0004
N ₂	-0,0133 (64 линии)	-0,0110	-0,0077
O ₂	-0,0261 (80 линий)	-0,0255	-0,0219
Ar	-0,0356 (80 линий)	-0,0342	-0,0351
Xe	-0,0363 (34 линии)	-0,0324	-0,0445

Таким образом, сравнение измеренных и рассчитанных коэффициентов сдвига линий поглощения H₂O в полосах $\nu_1 + 3\nu_3$, $3\nu_1 + \nu_3$ давлением благородных газов показывает следующее. Во-первых, уточнение методов расчета, т.е. отказ от приближения прерывания Андерсона и введение поправок на искривление траектории буферного атома, значительно улучшает результаты расчета, который согласуется с измеренными значениями сдвига. Во-вторых, использованный в данной работе теоретический подход позволяет получить простую формулу для сдвига линии поглощения H₂O в видимом диапазоне спектра, которая правильно описывает среднее значение сдвига для всех измеренных линий полосы и позволяет учесть его колебательную зависимость.

Настоящая статья подготовлена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93 – 05 – 9389) и Международного научного фонда.

1. Гроссман Б.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т.3. N 7. С. 675 – 690.
2. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M. et al. // Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 318 – 321.
3. Green S., DeFress D.J., and McLean A.D. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1346 – 1359.
4. Nadezhdinskii A.I. / Proc. Atmospheric Spectroscopy Application Workshop. Edit by A. Barbe, Yu.N. Ponomarev, R. Zander. Moscow, 1990. P. 77 – 89.
5. Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. С. 1186 – 1189.
6. Tsao C.J. and Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41 – 90.
7. Boulet C., Robert D., and Galatry L. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5302 – 5314.
8. Baldaccini G., Buffa G., and Tarrini O. // Nuovo Cimento. 1991. V. 13. P. 719 – 733.
9. Grossman B.E. and Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562 – 595.
10. Buffa G. and Tarrini O. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101. P. 274 – 277.
11. Быков А.Д., Стройнова В.Н. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. N 7. С. 713 – 717.
12. Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 900 – 906.
13. Барб А., Буазза С., Плату Ж.-Ж. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 6. N 4. С. 349 – 359.
14. Huiszoon C. // Mol. Phys. 1987. V. 87. P. 2781 – 2789.
15. Belbruno J.J., Zughul M.B., Gelfand J., and Rabitz U. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 87. P. 560 – 568.
16. Labani B., Bonamy J., Robert D., et al. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 2781 – 2789.
17. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Сеница Л.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 6. N 9. С. 907 – 917.
18. Черкасов М.Р. Томск, 1975. 47 с. (Препринт / ИОА СО АН СССР N 28)
19. Leavitt R.P. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5432 – 5450.
20. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Марицев О.И. // Интегралы и ряды. М.: Наука, 1981. С. 322.
21. Grossman B.E., Browell E.V. // JQSRT. 1991. V. 45. P. 339 – 348.
22. Grossman B.E., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264 – 294.
23. Черкасов М.Р. Автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук. Томск, 1980.
24. Giesen T., Schieder R., Winnewisser M., et al. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 153. P. 406.
25. Eng R.S., Mantz A.W. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74. P. 388 – 399.
26. Eng R.S., Calawa A.R., Harman T.S., Kelley P.L., Javan A. // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 21. P. 303.
27. Eng R.S., Calawa A.R., Harman T.S., Kelley P.L., Nill K.W. // Molecular Physics. 1974. V. 28. N 37. P. 653 – 664.
28. Eng R.S., Kelley P.L., Mooradian A., Calawa A.R., Harman T.S. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. P. 524.
29. Giver L.P., Gentry B., Schwemmer G., and Wilkerson T.D. // JQSRT. 1982. V. 27. P. 423.
30. Bosenberg J. // Appl. Opt. 1985. V. 24. N 21. P. 3531 – 3534.
31. Капитанов В.А., Кочанов В.П., Лопасов В.П., Тырышкин И.С. // ДАН СССР. 1984. Т. 277. N 2. С. 351 – 354.
32. Бондарев Б.В., Капитанов В.А., Кобцев С.М. // IX Всесоюз. симп. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. (Тезисы докл.). Томск: Изд. ТНЦ СО АН СССР. 1989. С. 91.

Институт оптики атмосферы
СО РАН, Томск

Поступила в редакцию
8 апреля 1994 г.

A.D. Bykov, V.V. Lazarev, Yu.N. Ponomarev, V.N. Stroinaeva,
B.A. Tikhomirov. **Shifts of H₂O Absorption Lines of the $\nu_1 + 3\nu_3$ Band by Pressure of Noble Gases.**

In this paper we present and discuss the results of measurements of shift coefficients for H₂O absorption lines of the $\nu_1 + 3\nu_3$ band due to collisions with the atoms of He, Ne, Ar, Kr, and Xe. Using derived formulas we have calculated the shifts of the spectral lines under study. We have also derived simple expressions relating the shifts to the polarizability of a foreign atom. A discussion of experimental results obtained and further theoretical problems is also presented in the paper.