

Н.Н. Лаврентьева, А.М. Солодов

Сдвиги линий водяного пара давлением азота в области 5000–5600 см⁻¹

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 8.07.2002 г.

Выполнены измерения и расчеты коэффициентов сдвига линий водяного пара давлением азота в спектральном диапазоне от 5000 до 5600 см⁻¹. Экспериментальные данные получены из анализа спектров H₂O – N₂, зарегистрированных на Фурье-спектрометре с разрешением 0,007 см⁻¹ в широкой области давлений буферных газов при комнатной температуре и длине оптического пути 84,05 м. Расчеты выполнены согласно ударной теории уширения Андерсона, при этом используется один подгочный параметр – средняя дипольная поляризуемость в верхнем колебательном состоянии. Проведено сравнение сдвигов одних и тех же линий давлением различных буферных газов, и исследована роль различных слагаемых межмолекулярного потенциала в формировании сдвига.

В последние годы заметно возрос интерес к измерениям и расчетам сдвигов спектральных линий атмосферных газов, в том числе и водяного пара. Знание точных значений сдвигов линий водяного пара давлением азота, кислорода и воздуха необходимо для ряда атмосферных приложений, в частности сдвиг линий H₂O представляет интерес для исследования лазерного зондирования профиля влажности методом дифференциального поглощения. Как известно, сдвиг более чувствителен к деталям межмолекулярного взаимодействия, чем полуширина, и, следовательно, представляет особый интерес при изучении тонких деталей столкновений молекул и может быть использован при восстановлении параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия.

При анализе измеренных значений обнаружен сильный колебательный эффект: коэффициенты сдвига одних и тех же вращательных переходов в различных колебательных полосах могут различаться на порядок по величине или иметь другой знак. Характер зависимости величины и знака сдвига от частоты перехода различный: в основных полосах эта зависимость немонотонная, знакопеременная («осциллирующие» сдвиги) [1, 2], а для полос в видимой области все коэффициенты сдвига линий отрицательные, большие по величине и их значения плавно меняются от линии к линии [3, 4]. Результаты расчетов [3, 5, 6], базирующиеся на теории Андерсона, в целом согласуются с измерениями. Теоретический анализ показывает, что различия в сдвигах линий основных и оберточных полос объясняются конкуренцией вкладов изотропной и анизотропной компонент межмолекулярного потенциала.

Зависимость коэффициентов сдвига линий от колебательных и вращательных квантовых чисел к настоящему времени достаточно хорошо изучена [7, 8]. В связи с этим особый интерес представляет анализ

зависимости коэффициентов сдвига от типа буферных частиц.

Ранее нами сообщалось об измерении сдвигов центров линий давлением кислорода и аргона в области 5000–5600 см⁻¹ [9], в настоящей работе для этого же самого спектрального диапазона проведены измерения и расчеты сдвигов центров линий H₂O давлением азота.

Спектр поглощения водяного пара в области 5000–5600 см⁻¹, уширенного давлением азота, был зарегистрирован с помощью Фурье-спектрометра BOMEM DA3.002, расположенного в Национальном институте стандартов и технологий (NIST, USA). Выход спектрометра был оптически согласован с многоходовой газовой кюветой, имеющей базовую длину 2 м. Конструкция кюветы позволяла выдерживать давление газов до 12 атм, а трехзеркальная оптическая система Уайта обеспечивала получение оптической длины пути луча в кювете до 112 м. Для исключения влияния атмосферных газов на результаты измерений все участки пути луча от спектрометра до кюветы и от кюветы до детектора вакуумировались. Давление H₂O–N₂-смеси внутри кюветы измерялось с помощью калиброванного Heise Model 620 датчика давления с точностью 0,2% в диапазоне от 0 до 30 атм. Запись спектров поглощения производилась при комнатной температуре, спектральном разрешении 0,007 см⁻¹ и оптической длине пути луча в кювете, равной 84,05 м.

Давление чистого водяного пара варьировалось в пределах от 0,44 до 0,68 торр, а давление азота изменялось от 188,8 до 2000 торр. В этой области давлений были зарегистрированы шесть спектров поглощения H₂O – N₂ при общих давлениях смеси 188,83; 400,62; 647,45; 906,05; 1544,66 и 2001,1 торр. Каждый из этих спектров был получен в результате усреднения по 80 отдельным записям.

Обработка полученных спектров поглощения производилась посредством подгонки фойгтовского и лорентцевского контуров к экспериментально зарегистрированным. Из результатов подгонки были получены значения положений центров и их стандартные отклонения для более 100 линий поглощения водяного пара при шести различных давлениях азота. Затем для каждой отдельной обработанной спектральной линии строился график зависимости положения центра линии от давления азота и производилась аппроксимация этой зависимости линейной функцией. Последняя процедура позволила получить значения коэффициентов сдвига центров линий поглощения водяного пара, уширенного азотом, часть которых приведена в таблице.

В рамках ударной теории предположениями, позволяющими довести общие соотношения теории уширения спектральной линии до определенных вычислительных схем, являются следующие: время столкновения считается малым по сравнению со временем свободного пробега, столкновения предполагаются бинарными, относительное движение сталкивающихся молекул описывается классически, линии уширяются независимо друг от друга, т.е. пренебрегается интерференцией линий. В этом случае полуширина линии γ_{if} и сдвиг ее центра δ_{if} определяются выражением [9, 10]:

$$\gamma_{if} + i\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_{\beta l} \rho(\beta l) \int_0^{\infty} dv v f(v) \int_0^{\infty} db b S(b); \quad (1)$$

$$S(b) = 1 - \sum_{(m\mu)\beta l'} \frac{(j_f 1 m_f Q | j_i m_i)(j_f 1 m_f' Q | j_i m_i')}{(2l+1)(2j_i+1)} \times \langle \alpha_f j_f m_f(\beta l \mu) | S^{-1} | \alpha_f j_f m_f'(\beta l' \mu') \rangle \times \langle \alpha_i j_i m_i'(\beta l' \mu') | S | \alpha_i j_i m_i(\beta l \mu) \rangle. \quad (2)$$

Функцию $S(b)$, указывающую, насколько данное столкновение (с прицельным расстоянием b и начальной относительной скоростью v) эффективно для уширения и сдвига данного перехода $i \rightarrow f$, обычно называют функцией прерывания. Она определяется диагональными по квантовым числам j и α элементами полуклассической матрицы рассеяния. Произведение диагональных элементов матрицы рассеяния в (2) определяет вероятность того, что в результате столкновения молекула останется в тех же состояниях i и f , между которыми совершается радиационный переход. Таким образом, функция прерывания может быть интерпретирована как величина, определяемая вероятностью «ухода» молекулы в результате столкновения на другие уровни энергии. При этом, естественно, «прерывается» поглощение на данной частоте ω_{if} .

Значительные упрощения при вычислении функции прерывания $S(b)$, при интегрировании по прицельному параметру, вносятся при использовании приближений, предложенных Андерсоном [9]. Они могут быть обоснованы следующим образом. Для столкновений на больших прицельных расстояниях, соответствующих далеким пролетам уширяющей молекулы, межмолекулярный потенциал может быть представлен

Измеренные и рассчитанные коэффициенты сдвига линий водяного пара давлением азота

Частота, см ⁻¹	Эксп. сдвиг, см ⁻¹ · атм ⁻¹	Расч. сдвиг, см ⁻¹ · атм ⁻¹	J'	K_a'	K_c'	J	K_a	K_c
5073,31811	-0,01605	-0,0156	11	1	11	12	1	12
5092,35604	-0,01551	-0,0166	10	1	9	11	1	10
5096,59644	-0,01498	-0,01496	10	0	10	11	0	11
5104,15641	-0,00987	-0,0092	4	0	4	5	2	3
5107,06631	-0,00735	-0,0081	9	3	7	10	3	8
5113,86584	-0,01353	-0,0142	9	2	8	10	2	9
5116,79154	-0,00733	-0,0066	8	2	6	9	2	7
5119,41216	-0,0131	-0,0136	9	0	9	10	0	10
5119,45081	-0,01313	-0,0135	9	1	9	10	1	10
5132,95607	-0,01694	-0,0153	8	1	7	9	1	8
5134,77337	-0,01169	-0,0127	8	2	7	9	2	8
5135,71912	-0,00297	-0,0035	7	2	5	8	2	6
5141,74658	-0,01403	-0,0119	8	0	8	9	0	9
5141,82595	-0,01304	-0,0118	8	1	8	9	1	9
5222,28224	-0,00354	-0,0039	4	3	2	5	3	3
5230,80853	-	-0,0022	3	1	2	4	1	3
5280,18274	-0,0019	-0,0023	1	1	0	2	1	1
5299,77452	-0,00488	-0,0028	3	1	3	3	1	2
5314,14077	-0,00588	-0,0054	7	3	5	7	3	4
5327,38441	-0,01119	-0,0098	1	1	1	1	1	0
5515,85579	-0,00852	-0,0049	7	2	5	6	2	4
5516,61853	-0,0143	-0,015	11	1	11	10	1	10
5521,13345	-0,01217	-0,009	7	4	4	6	4	3
5521,89884	-0,01034	-0,0092	9	2	8	8	2	7
5523,12838	-0,00604	-0,006	9	1	8	8	1	7
5523,44901	-0,00786	-0,0056	7	4	3	6	4	2
5570,17962	-0,00415	-0,0048	10	2	8	9	2	7

с достаточной степенью точности разложением по мультиполям. В этом случае потенциальная функция взаимодействия поглощающей и уширяющей молекулы содержит электростатическую, дисперсионную и индукционную энергии, которые могут быть вычислены, если известны дипольные, квадрупольные и другие моменты, либо межмолекулярный потенциал может быть аппроксимирован с достаточной степенью точности сравнительно простыми формулами. Потенциал межмолекулярного взаимодействия мал по сравнению с внутримолекулярными полями, и его действие приводит к малому возмущению стационарных состояний. Межмолекулярное взаимодействие можно рассматривать как возмущение в полном гамильтониане системы, при этом

$$S(b) = S_1(b) + S_2(b) + \dots, \quad (3)$$

где $S_1(b)$ и $S_2(b)$ – функции прерывания теории Андерсона первого и второго порядков.

Слагаемое первого порядка функции прерывания отвечает за адиабатический эффект и определяется только изотропной частью потенциала. В случае столкновения полярной молекулы H_2O с неполярной молекулой N_2 или атомами инертных газов член $S_1(b)$ может быть представлен в виде

$$S_1(b) = -\frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \alpha_2 \left\{ \langle v_i | \mu^2 | v_i \rangle - \langle v_f | \mu^2 | v_f \rangle \right\} + \frac{3\epsilon\epsilon_2}{2(\epsilon + \epsilon_2)} \left[\langle v_i | \alpha | v_i \rangle - \langle v_f | \alpha | v_f \rangle \right]. \quad (4)$$

В уравнении (4) α , μ , ϵ – поляризуемость, дипольный момент и потенциал ионизации молекулы H_2O соответственно; α_2 и ϵ_2 – поляризуемость и потенциал ионизации возмущающей молекулы. Дипольный момент и изотропная часть тензора поляризуемости являются функциями колебательных координат, вычисление средних значений с колебательными волновыми функциями начального $|v_i\rangle$ и конечного $|v_f\rangle$ состояний позволяет учесть колебательное возбуждение молекулы. $S_1(b)$ является чисто мнимой величиной и в приближении Андерсона дает вклад только в сдвиг линии.

$S_2(b)$, как известно, состоит из трех слагаемых:

$$S_2(b) = S_{2i}^{outer}(b) + S_{2f}^{outer}(b) + S_2^{middle}(b), \quad (5)$$

где

$$S_{2i}^{outer}(b) = \sum_{l_1 l_2} \frac{A_{l_1 l_2}}{\hbar^2 v^2 b^{2(l_1+l_2)}} \sum_{2'} D^2(22' | l_2) \times \\ \times \sum_i D^2(i i' | l_1) \varphi_{l_1 l_2}(k_{i i' 22'}), \quad (6)$$

l_1 и l_2 определяют мультипольность взаимодействия;

$$D^2(i i' | l) = (\alpha_i N T_i N \alpha_i')^2 / (2j_i + 1) \quad (7)$$

– момент перехода и $(\alpha_i N T_i N \alpha_i')$ – приведенный матричный элемент неприводимого тензорного оператора ранга l . Множитель $A_{l_1 l_2}$ выбран так, чтобы $\text{Re } \varphi_{l_1 l_2}(0) = 1$, $\varphi_{l_1 l_2}(k_{i i' 22'})$ – комплексные величины, действительные части которых являются четными, а мнимые – нечетными функциями адиабатического параметра k :

$$\varphi_{l_1 l_2}(k) = f_{l_1 l_2}(k) + i f_{l_1 l_2}(k); \quad (8)$$

$$k_{i i' 22'} = \frac{2\pi c b}{v} (\omega_{i i'} + \omega_{22'}), \quad (9)$$

где $\omega_{i i'}$ и $\omega_{22'}$ – частоты переходов в поглощающей и возмущающей молекулах соответственно. Аналогично выражается член $S_{2f}^{outer}(b)$. Для электростатического потенциала (диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействия в случае H_2O-O_2) функции $I_f(k)$ вычислялись согласно [11], для индукционной и дисперсионной частей потенциала (являющихся определяющими для столкновений H_2O-Ar) мнимые части резонансных функций вычислены в [12]. Выражения для $S_2^{middle}(b)$ – аналогичные.

Для учета сильных столкновений Андерсоном была предложена процедура прерывания, заключающаяся во введении радиуса прерывания b_0 такого, что

$$\text{Re } S(b_0) = 1. \quad (10)$$

При этом $S(b) = 1$ для $b \leq b_0$ и $S(b)$ определяется формулой (2) для $b > b_0$.

Средний дипольный момент m_x^v для возбужденных колебательных состояний вычислялся по формуле

$$m_x^v = \langle v | \mu | v \rangle = \mu_e + \mu_1 v_1 + \mu_2 v_2 + \mu_3 v_3 \quad (11)$$

с постоянными $\mu_e = -1,85498$, $\mu_1 = -0,00508$, $\mu_2 = 0,03166$, $\mu_3 = -0,02246$ Д, взятыми из [13]. Силы квадрупольных переходов для молекулы H_2O вычислялись в приближении жесткого волчка.

В рассмотрение были включены диполь-дипольное, диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное взаимодействия, а также индукционный и дисперсионный члены поляризационного потенциала. В случае H_2O-N_2, O_2 главный вклад в уширение и сдвиг обусловлен взаимодействием между дипольным моментом воды и квадрупольным моментом кислорода. Для случая столкновений молекулы водяного пара с атомами инертных газов определяющей является анизотропная часть поляризационного потенциала.

Измеренные и рассчитанные коэффициенты сдвига линий в области 5000–5600 см^{-1} представлены в таблице. Значения коэффициентов сдвига отрицательны и варьируются от $-7 \cdot 10^{-3}$ до $-18 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^{-1}/\text{атм}$. Экспериментальные и расчетные данные хорошо согласуются между собой (рис. 1): для 70% всех линий отклонение рассчитанных значений от измеренных меньше 10^{-3} $\text{см}^{-1}/\text{атм}$.

Особый интерес представляет тот факт, что коэффициенты сдвига линий давлением различных буферных газов совершенно определенно коррелируют между собой, что хорошо видно из данных, представ-

ленных на рис. 2, где приведены сдвиги линий давлением азота, кислорода и аргона.

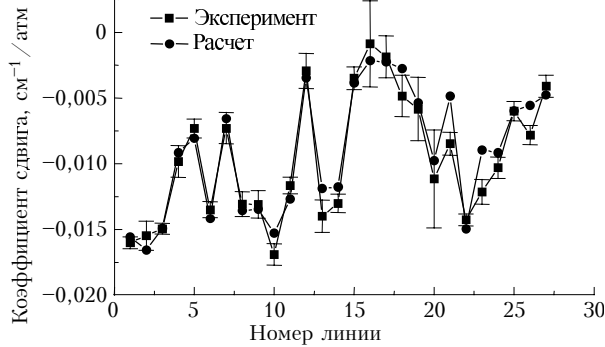


Рис. 1. Сравнение измеренных и рассчитанных коэффициентов сдвига линий водяного пара давлением азота

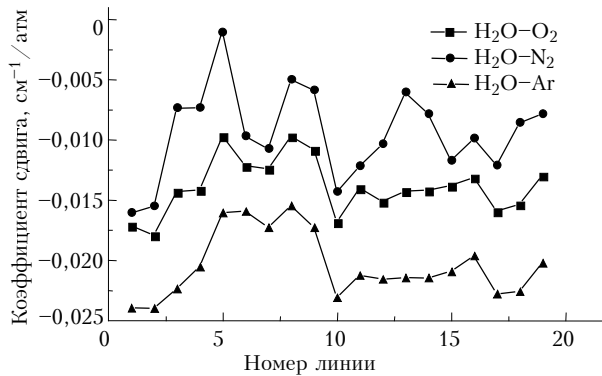


Рис. 2. Сравнение коэффициентов сдвига линий водяного пара давлением азота, кислорода и аргона

Сдвиги линий давлением квадрупольных молекул и атомами инертных газов формируются различными механизмами. В первом случае определяющим является диполь-квадрупольное взаимодействие, во втором – индукционные и дисперсионные взаимодействия, дающие вклад во второй порядок функции прерывания $S_2(b)$. Тем не менее из вышеприведенных данных можно судить о сильной корреляции коэффициентов сдвига линий давлением азота и кислорода, с одной стороны, и аргона – с другой. Необходимо также отметить, что коэффициенты сдвига давлением азота меньше коэффициентов сдвига давлением кислорода, что, на первый взгляд, выглядит странно, так как квадрупольный момент азота более чем в три раза больше квадрупольного момента кислорода. Значения сдвигов давлением аргона еще больше. Объяснить это можно тем, что более «сильные» взаимодействия по сравнению со слабыми прерывают процесс поглощения на больших расстояниях между сталкивающимися частицами и радиус прерывания b_0 , определяемый уравнением (10) и входящий

в знаменатели выражений (4) и (6), в этом случае достаточно большой.

Авторы выражают благодарность за поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 02-07-90139-в), а также благодарят д.ф.-м.н. А.Д. Быкова за плодотворные обсуждения и консультации по методам расчета.

1. Yamada K.M.T., Harter M., and Giesen T. Survey study of air broadened water vapor lines in the ν_2 band by high resolution FTIR spectroscopy // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 157. N 1. P. 84–94.
2. Valentin A., Racht F., Bykov A.D., Lavrent'eva N.N., Saveliev V.N., and Sinitsa L.N. J-dependence of the line-shift coefficients in the ν_2 water vapor band // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 59. P. 165–170.
3. Быков А.Д., Гроссман Б.Е., Броуэлл Е.В. Исследование сдвигов линий поглощения в видимой области спектра давлением воздуха // Оптика атмосфер. 1990. Т. 3. № 7. С. 675–690.
4. Grossman B.E., Browell E.V. Water Vapor line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720 nm wavelength region // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. N 2. P. 562–587.
5. Быков А.Д., Стройнова В.Н., Макушкин Ю.С. Анализ влияния колебательного возбуждения на полуширины линий H_2O полос типа $\nu\nu_2$ // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 517–520.
6. Lavrentieva N.N., and Solodov A.M. Water vapor line shift induced by O_2 and N_2 pressure: measurement and calculation. 1998. V. 3583. P. 93–99.
7. Valentin A., Claveau Ch., Bykov A., Lavrentieva N., Saveliev V., Sinitsa L. The water vapor ν_2 band lineshift coefficients induced by nitrogen pressure // J. Mol. Struct. 1999. V. 59. N 1. P. 165–170.
8. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Синица Л.Н. Анализ зависимости коэффициентов сдвига линий H_2O давлением от колебательных и вращательных квантовых чисел // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. Вып. 1. С. 73–82.
9. Лаврентьева Н.Н., Солодов А.М. Сдвиги линий водяного пара давлением кислорода и аргона в полосах $\nu_1+\nu_3$ и $\nu_2+\nu_3$ // Оптика атмосфер. и океана. 1999. Т. 12. № 12. С. 1124–1128.
10. Tsao C.J., Cornutte B. Line-widths of pressure-broadening spectral lines // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1961. V. 2. P. 41–91.
11. Robert D. and Bonamy J. Shifts of vibration-rotation lines of diatomic molecules perturbed by diatomic polar molecules // J. de Phys. (Paris). 1979. V. 40. P. 923–943.
12. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н. Вычисление резонансных функций в ударной теории уширения и сдвига спектральных линий // Оптика атмосфер. 1991. Т. 4. № 7. С. 518–529.
13. Shostak S.L., and Muentzer J.S. The dipole moment of water. II. Analysis of vibrational dependence of the dipole moment in terms of a dipole moment function // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5883–5890.

N.N. Lavrent'eva, A.M. Solodov. Shifting of water vapor spectral lines by nitrogen pressure in the region of 5000–5600 cm^{-1} .

Measurements and calculations of the nitrogen pressure-induced shift coefficients for water vapor absorption lines in the spectral region of 5000–5600 cm^{-1} have been performed. Experimental data on line shift coefficients were obtained from analysis of $H_2O - N_2$ room temperature absorption spectra through the wide pressure range of the buffer gases using a Fourier transform spectrometer with spectral resolution of 0.007 cm^{-1} and an optical path-length of 84.05 m. Calculations of the line shift coefficients using the Anderson semiclassical impact theory were

performed. Only one fitted parameter – the mean dipole polarizability of the upper vibrational state – was used. The comparison of the same line shift coefficients, induced by pressure of different buffer gases, was made and the role of the different terms of intermolecular potential in line shift forming was studied.