

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.19

Эффективные атом-атомные потенциалы для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$

В.И. Стариков^{1,2}, Т.М. Петрова³, А.М. Солодов³,
А.А. Солодов³, В.М. Дейчули^{3,4*}

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

³Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

⁴Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 12.05.2017 г.

Атом-атомный потенциал взаимодействия для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$ предложен в форме, которая зависит от нормальных координат q молекулы H_2O . Вычислены колебательные и вращательные поправки в эффективный атом-атомный потенциал для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, проанализировано их влияние на вычисляемые коэффициенты уширения γ для линий поглощения различных колебательных полос молекулы H_2O в случае уширения последних гелием и аргоном. Показано, что возбуждение валентных мод колебаний в H_2O ведет к увеличению коэффициентов γ в случае уширения как гелием, так и аргоном. Учет вращательных поправок приводит к изменению γ до 15% при уширении гелием для переходов с вращательным квантовым числом $K_a = 9$ у нижнего состояния в переходе. В случае уширения аргоном изменение γ для таких переходов составляет 4%.

Ключевые слова: атом-атомный потенциал, $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, уширение линий; atom-atom potential, $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, collisional broadening.

Введение

В настоящей работе продолжается изучение эффективных потенциалов взаимодействия для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, которые используются при вычислении коэффициентов уширения (γ) и сдвига (δ) колебательно-вращательных линий поглощения молекулы H_2O в случае уширения He или Ar. Эффективные потенциалы получаются при использовании теории возмущений, например в форме контактных преобразований. В результате в таких потенциалах появляются колебательные и вращательные поправки. При вычислении коэффициентов γ и δ потенциал взаимодействия для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$ (A — атомы инертных газов) берется в виде суммы двух слагаемых. Первое слагаемое — это изотропный индукционно-дисперсионный потенциал, второе — атом-атомный потенциал.

В [1] были вычислены колебательные и вращательные поправки в изотропный индукционно-дисперсионный потенциал для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$

и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$. Было показано, что такие поправки значительно влияют на вычисляемые коэффициенты уширения и сдвига γ и δ .

Целью настоящей работы является изучение влияния колебательных и вращательных вкладов из анизотропной части эффективного атом-атомного потенциала для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ на коэффициенты уширения γ . Влияние этой части потенциала на коэффициенты сдвига δ незначительно по сравнению с влиянием изотропного потенциала.

1. Эффективный атом-атомный потенциал для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$

Атом-атомный потенциал

$$V_{1,2}^{aa} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{d_{iA}}{r_{iA}^{12}} - \frac{e_{iA}}{r_{iA}^6} \right) \quad (1)$$

определяется как сумма парных потенциалов Леннарда-Джонса 6–12; r_{iA} — мгновенные расстояния между атомом A и i -м атомом молекулы H_2O ; d_{iA} и e_{iA} — энергетические параметры. В векторной форме $\mathbf{r}_{iA} = \mathbf{R} + \mathbf{r}_i(q)$, где вектор \mathbf{R} отсчитывается от атома A до центра масс молекулы H_2O , векторы

* Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru); Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Владимир Михайлович Дейчули (dvm91@yandex.ru).

$\mathbf{r}_i(q)$ отсчитываются от начала координат молекулярной системы осей (помещенной в центре масс молекулы) до мгновенного положения i -го атома молекулы H_2O . Все векторы $\mathbf{r}_i(q)$ зависят от нормальных безразмерных координат $q \equiv \{q_i\}$, $i = 1, 2, 3$; таким образом, в потенциале (1) $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = r_{iA}(q)$.

Для мгновенного расстояния r_{iA} используется двухцентровое разложение [2, 3], которое может быть записано как

$$\frac{1}{r_{iA}} = \frac{1}{R} \left\{ 1 + \sum_{l_1, m_1} \left(\frac{r_i(q)}{R} \right)^{l_1} D_{m_1 0}^{l_1}(\chi_i, \beta_i(q), 0) D_{0 m_1}^{l_1}(\Omega_i) \right\}. \quad (2)$$

Эта формула получена для индексов $l_2 = 0$, $m = 0$ (они соответствуют атому А) в [3, формулы (5), (6)] и заменой в этих формулах r_i и β_i на $r_i(q)$ и $\beta_i(q)$. Символы $D_{(\dots)}^{l_1}$ и Ω_i обозначают вращательные матрицы и углы Эйлера. В [3, 4] внутримолекулярные величины r_i и β_i определены для равновесной конфигурации молекулы (рис. 1, а), для которой $r_1 = r_3 = r_H$, $\beta_1 = \beta_3 = \beta$, $\beta_2 = \pi$.

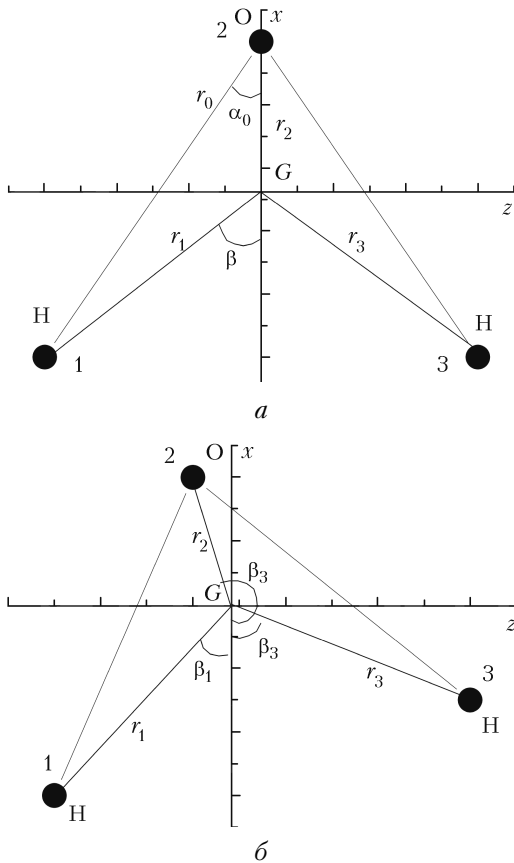


Рис. 1. Равновесная (а) и мгновенная (б) конфигурации молекулы H_2O

Отметим, что для симметричных мод колебаний ν_1 или ν_2 $\beta_1(q) = \beta_3(q)$ и $r_1(q) = r_3(q)$ и мгновенные конфигурации имеют вид равновесной конфигурации (равнобедренные треугольники). Подстановка (2) в (1) дает

$$V_{1,2}^{aa} = \sum_{i=1}^3 \left[\frac{d_{iA}}{R^{12}} - \frac{e_{iA}}{R^6} \right] + \sum_{\lambda=1}^n \left[\frac{12!}{(12-\lambda)! \lambda! R^{12}} - \frac{6!}{(6-\lambda)! \lambda! R^6} \right] \times \left[\sum_{l_1, m_1} \left(\frac{r_i}{R} \right)^{l_1} D_{m_1 0}^{l_1}(\chi_i, \beta_i, 0) D_{0 m_1}^{l_1}(\Omega_i) \right]^\lambda. \quad (3)$$

Дальнейший расчет вкладов в потенциал (3) ($n = 4$) точно такой же, как в работе [3]. В результате получается потенциал

$$V_{1,2}^{aa}(R, q) = \sum_{l_1=0}^2 \sum_{t=0}^4 \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \left\{ {}^{l_1 m_1} b_t^{l_1} \frac{{}^{l_1 m_1} D_{12+t}^{l_1}(q)}{R^{12+t}} - {}^{l_1 m_1} c_t^{l_1} \frac{{}^{l_1 m_1} E_{6+t}^{l_1}(q)}{R^{6+t}} \right\} D_{0 m_1}^{l_1}(\Omega_i), \quad (4)$$

который по виду в точности совпадает с потенциалом (9) из [3]. Отличия заключаются в том, что в потенциале (4) величины ${}^{l_1 m_1} D_{12+t}^{l_1}(q)$ и ${}^{l_1 m_1} E_{6+t}^{l_1}(q)$ зависят от нормальных координат q (формулы представлены в табл. 1). Для $r_1 = r_3 = r_H$, $\beta_1 = \beta_3 = \beta$ и $\beta_2 = \pi$ эти формулы переходят в соответствующие формулы для ${}^{l_1 m_1} D_{12+t}^{l_1}$ из табл. А2 работы [3], в которых нужно положить $r_A = r_B = 0$, что соответствует взаимодействию $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$.

Таблица 1

q -Зависящие величины ${}^{l_1 m_1} D_{12+t}^{l_1}(q)$ для потенциала (4)

$$\begin{aligned} {}^0 D_{12}^0 &= \sum_i d_{iA} \\ {}^0 D_{14}^0 &= \sum_i d_{iA} r_i^2 \\ {}^0 D_{16}^0 &= 1/5 \sum_i d_{iA} r_i^4 \\ {}^0 D_{13}^1 &= \sum_i d_{iA} r_i \cos(\beta_i) \\ {}^0 D_{15}^1 &= 1/5 \sum_i d_{iA} r_i^3 \cos(\beta_i) \\ {}^0 D_{14}^2 &= \sum_i d_{iA} r_i^2 (3 \cos^2(\beta_i) - 1)/2 \\ {}^0 D_{16}^2 &= 1/7 \sum_i d_{iA} r_i^4 (3 \cos^2(\beta_i) - 1)/2 \\ {}^2 D_{14}^2 &= -3/4 \sum_i d_{iA} r_i^2 \sin^2(\beta_i) \\ {}^2 D_{16}^2 &= -3/28 \sum_i d_{iA} r_i^4 \sin^2(\beta_i) \end{aligned}$$

Примечание. Величины ${}^{l_1 m_1} E_{6+t}^{l_1}(q)$ находятся заменой d_{iA} на e_{iA} и $(12+t)$ на $(6+t)$ в формулах для ${}^{l_1 m_1} D_{12+t}^{l_1}(q)$.

Коэффициенты ${}^{l_1 m_1} b_t^{l_1}$ и ${}^{l_1 m_1} c_t^{l_1}$ также приведены в [3]. Потенциал (4) учитывает все возможные мгновенные конфигурации молекулы H_2O . Величины ${}^{l_1 m_1} D_m^l(q)$ могут быть представлены рядом

$${}^{l_1 m_1} D_m^l(q) = {}^{l_1 m_1} D_m^l(0) + \sum_i {}^{l_1 m_1} D_{m,k}^l q_k + \frac{1}{2} \sum_{ij} {}^{l_1 m_1} D_{m,kj}^l q_k q_j + \dots \quad (5)$$

Число слагаемых в (5) зависит от порядка разложения n в формуле (3). В следующем разделе показано, что r_i^2 и $r_i \cos(\beta_i)$ пропорциональны q^2 и q

соответственно; согласно табл. 1 для $n = 4$ выражение (5) ограничено слагаемыми с q^4 . ${}^{\mu}D_{m,k}^l$ и ${}^{\mu}D_{m,kj}^l$ есть первые и вторые производные функций ${}^{\mu}D_m^l(q)$ (для удобства в (5) используются индексы $\mu = m_1$, $l = l_1$ и $m = 12 + t$). Аналогичное разложение может быть записано для функций ${}^{\mu}E_m^l(q)$. Формулы (4) и (5) были использованы в [5] для вывода эффективного потенциала взаимодействия

$${}^{(n)}\tilde{V}_{eff}^{aa}(R) = \sum_{l=0}^2 \sum_{t=0}^4 \sum_{\mu=-l}^l \left\{ {}^{\mu}b_t^l \frac{{}^{\mu}\tilde{D}_{12+t}^{l,n}}{R^{12+t}} - {}^{\mu}c_t^l \frac{{}^{\mu}\tilde{E}_{6+t}^{l,n}}{R^{6+t}} \right\} D_{0\mu}^l \quad (6)$$

для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$. Эффективный потенциал определяется для данного колебательного состояния $(n) \equiv (v_1, v_2, v_3)$ молекулы H_2O (v_1, v_2, v_3 – колебательные квантовые числа). Он зависит от эффективных величин

$$\begin{aligned} & {}^{\mu}\tilde{D}_m^{l,n} = {}^{\mu}D_m^l(n) + {}^{\mu}D_m^{l,rot} = \\ & = {}^{\mu}D_m^l(n) + {}^{\mu}D_m^{l(J)}\mathbf{J}^2 + {}^{\mu}D_m^{l(K)}J_z^2 + {}^{\mu}D_m^{l(xy)}(J_x^2 - J_y^2), \end{aligned} \quad (7)$$

в которых J_α ($\alpha = x, y, z$) – компоненты общего углового момента \mathbf{J} молекулы H_2O в молекулярной системе осей. В (7)

$${}^{\mu}D_m^l(n) = {}^{\mu}D_m^l + \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \Delta^{\mu} {}^{\mu}D_{m,i}^l \quad (8)$$

зависит от колебательного квантового числа $(n) \equiv (v_1, v_2, v_3)$ молекулы H_2O , а ${}^{\mu}D_m^{l(J)}$, ${}^{\mu}D_m^{l(K)}$ и ${}^{\mu}D_m^{l(xy)}$ – вращательные постоянные, которые могут быть определены по формулам [5]:

$$\Delta^{\mu} {}^{\mu}D_{m,i}^l = \frac{1}{2} \left({}^{\mu}D_{m,ii}^l - \sum_k \frac{\Phi_{iik}}{\omega_k} {}^{\mu}D_{m,k}^l \right), \quad (9)$$

$${}^{\mu}D_m^{l(J)} = \frac{1}{2} \sum_k (S_k^{xx} + S_k^{yy}) {}^{\mu}D_{m,k}^l, \quad (10)$$

$${}^{\mu}D_m^{l(K)} = \sum_k S_k^{zz} {}^{\mu}D_{m,k}^l - {}^{\mu}D_m^{l(J)}, \quad (11)$$

$${}^{\mu}D_m^{l(xy)} = \frac{1}{2} \sum_k (S_k^{xx} - S_k^{yy}) {}^{\mu}D_{m,k}^l. \quad (12)$$

Здесь ω_k и Φ_{iik} – частоты нормальных колебаний и кубические постоянные ангармоничности во внутримолекулярном потенциале [6] молекулы H_2O ; $S_k^{\alpha\beta} = -B_k^{\alpha\beta}/\omega_k$ ($\alpha, \beta = x, y, z$), $B_k^{\alpha\beta}$ – вращательные производные [7, 8].

Появление колебательных и вращательных поправок в эффективном потенциале (6) связано с использованием при его получении эффективных колебательно-вращательных волновых функций молекулы H_2O . Более подробно этот вопрос рассмотрен в [5].

2. q -Зависимость межмолекулярных параметров

Согласно табл. 1 и рис. 1, b для величин ${}^{\mu}D_m^l(q)$ необходимо знать

$$\begin{aligned} r_i^2 &= [(r_{ix})^2 + (r_{iz})^2], \\ r_i \cos(\beta_i) &= |r_{ix}| \end{aligned} \quad (13)$$

($i = 1, 2, 3$). Для мгновенной конфигурации молекулы H_2O мгновенные декартовы координаты $r_{i\alpha}$ i -го атома в направлении $\alpha = (x, y, z)$ определяются как

$$r_{i\alpha} = r_{i\alpha}^0 + \sum_k L_{ik}^{\alpha} q_k, \quad (14)$$

где $r_{i\alpha}^0$ – равновесные положения для $r_{i\alpha}$; $L_{ik}^{\alpha} = m_i^{-1/2} l_{ik}^{\alpha} (h/4\pi^2 c \omega_k)^{1/2}$, m_i – масса атома i , l_{ik}^{α} – коэффициенты перехода от массово-зависимых декартовых координат $m_i^{1/2}(r_{i\alpha} - r_{i\alpha}^0)$ к нормальным координатам $Q_k = (h/4\pi^2 c \omega_k)^{1/2} q_k$ (см., например, [7, 8]). Коэффициенты перехода L_{ik}^{α} и другие внутримолекулярные параметры молекулы H_2O , используемые в дальнейших вычислениях, приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Коэффициенты L_{ik}^{α} (Å) из (14)			
L_{ik}^x	$k = 1$	2	3
$i = 1$	-0,03688	0,07644	0,03852
2	0,00461	-0,00955	0,0
3	-0,03688	0,07644	-0,03852
L_{ik}^z	$k = 1$	2	3
$i = 1$	-0,05317	-0,05964	0,04977
2	0,0	0,0	-0,00620
3	-0,05317	-0,05964	0,04977

Таблица 3

Внутримолекулярные параметры молекулы H_2O , используемые для вычисления колебательных вкладов и вращательных постоянных в эффективный потенциал для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$

Вращательная постоянная, см^{-1}	Вращательная производная $B_k^{\alpha\beta(1)}$, см^{-1}					Внутримолекулярное силовое поле ²⁾ , см^{-1}	
	$k/\alpha\beta$	xx	yy	zz	xz	$\omega_1 = 3832,0$	$f_{122} = 335,0$
$B_x = 14,584$	1	-2,049	0,0059	-3,894	0	$\omega_2 = 1648,9$	$f_{222} = -381,7$
$B_y = 9,524$	2	-2,299	2,047	8,071	0	$\omega_3 = 3942,5$	$f_{133} = -1855,8$
$B_z = 27,452$	3	0	0	0	2,782	$f_{111} = -1815,1$	$f_{233} = 277,6$
						$f_{112} = 106,2$	

Примечания: ¹⁾ вычислены согласно формулам из [8, 9]; ²⁾ взяты из [6].

Коэффициенты L_{ik}^α были вычислены с помощью формул для коэффициентов l_{ik}^α [8, 9]. Равновесные координаты r_{ia}^0 определяются по формулам [8, 9]:

$$\begin{aligned} r_{1x}^0 = r_{3x}^0 &= -(m_2/\mu)r_0 \cos(\alpha_0), \quad r_{1z}^0 = r_{3z}^0 = -r_0 \sin(\alpha_0), \\ r_{2x}^0 &= (2m/\mu)r_0 \cos(\alpha_0), \quad r_{2z}^0 = 0, \\ r_{iy} &= 0, \end{aligned} \quad (15)$$

в которых $\mu = 2m + m_2$; $r_0 = 0,9572 \text{ \AA}$; $2\alpha_0 = \angle \text{НОН} = 104,521$ [6]; m и m_2 — массы атомов водорода и кислорода соответственно. Для равновесной конфигурации молекулы H_2O $r_0 \cos(\alpha_0) = r_{\text{H}} \cos(\beta)$. Подстановка r_{ia}^0 (15) и коэффициентов L_{ik}^α из табл. 2 в формулу (14) и далее в формулу (13) дают

$$\begin{aligned} r_1^2 &= 0,8440 + 0,1189q_1 + 0,004188q_1^2 + 0,01068q_2 + 0,00070q_1q_2 + \\ &+ 0,0094q_2^2 + 0,00396q_3^2 - 0,115q_3 - 0,008q_1q_3 - 0,00005q_2q_3; \\ r_3^2 &= 0,8440 + 0,1189q_1 + 0,004188q_1^2 + 0,01068q_2 + 0,00070q_1q_2 + \\ &+ 0,0094q_2^2 + 0,00396q_3^2 + 0,115q_3 + 0,008q_1q_3 + 0,00005q_2q_3; \\ r_2^2 &= 0,004236 + 0,0006q_1 + 0,000021q_1^2 - 0,00124q_2 - \\ &- 0,000088q_1q_2 + 0,000091q_2^2 + 0,000040q_3^2; \\ r_1 \cos(\beta_1) &= 0,5207 + 0,03688q_1 - 0,07644q_2 - 0,0385q_3; \\ r_3 \cos(\beta_3) &= 0,5207 + 0,03688q_1 - 0,07644q_2 + 0,0385q_3; \\ r_2 \cos(\beta_2) &= -0,0651 - 0,00461q_1 + 0,00955q_2. \end{aligned} \quad (16)$$

Знак минус в последнем выражении (16) выбран так, чтобы согласовать наше определение углов β_i (для $q_k = 0$) с определением β_i из [3]. Подстановки (16) в формулы для ${}^{\text{H}}D_m^l(q)$ из табл. 1 дают производные ${}^{\text{H}}D_m^l(0)$, ${}^{\text{H}}D_{m,k}^l$ и ${}^{\text{H}}D_{m,kj}^l$ из разложения (5). Эти производные зависят от энергетических параметров d_{HA} и d_{OA} .

Число слагаемых ${}^{\text{H}}D_m^l(0)$, ${}^{\text{H}}D_{m,k}^l$ и ${}^{\text{H}}D_{m,kj}^l$ в q -зависящем атом-атомном потенциале (4) достаточно большое для того, чтобы быть здесь представленным. Кроме того, эти слагаемые зависят от

энергетических параметров d_{iA} и e_{iA} . В табл. 4 представлены только главные вклады ${}^{\text{H}}E_m^l(q=0)$ и ${}^{\text{H}}D_m^l(q=0)$, вычисленные для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$. Расчеты проведены с энергетическими параметрами, которые были использованы в [10, 11] при определении коэффициентов уширения γ и сдвига δ .

3. Колебательная и вращательная зависимости эффективного потенциала для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$

Найденные производные ${}^{\text{H}}D_{m,k}^l$, ${}^{\text{H}}D_{m,kj}^l$ были использованы для расчета колебательных вкладов и вращательных постоянных в эффективный атом-атомный потенциал (6) для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$. Коэффициенты $\Delta^{\text{H}}E_{m,i}^l$ и $\Delta^{\text{H}}D_{m,i}^l$ из формулы (8), которые определяют колебательную зависимость эффективных величин ${}^{\text{H}}\tilde{D}_m^{l,n}$, представлены в табл. 5.

Согласно табл. 4 и 5 колебательная зависимость, например величин ${}^0E_7^1(n)$ и ${}^0D_{13}^1(n)$ для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, определяется как

$${}^0E_7^1(n) = 0,91 - 0,018(v_2 + 1/2) + 0,019(v_1 + 1/2) + 0,027(v_3 + 1/2) \quad (10^{-12} \text{ эрг} \cdot \text{\AA}^7); \quad (17)$$

$${}^0D_{13}^1(n) = 13610,0 - 273,0(v_2 + 1/2) + 292(v_1 + 1/2) + 401(v_3 + 1/2) \quad (10^{-12} \text{ эрг} \cdot \text{\AA}^{13}). \quad (18)$$

Двадцать четыре вращательные постоянные ${}^{\text{H}}E_m^{l(J)}$, ${}^{\text{H}}E_m^{l(K)}$, ${}^{\text{H}}D_m^{l(J)}$ и ${}^{\text{H}}D_m^{l(K)}$ для 12 эффективных величин ${}^{\text{H}}\tilde{E}_m^l$ и ${}^{\text{H}}\tilde{D}_m^l$ (7) из анизотропной ($l = 1, 2$) части эффективного потенциала (6) были вычислены по формулам (10), (11) для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$. Результаты вычислений представлены в табл. 6.

Т а б л и ц а 4

Главные вклады ${}^{\text{H}}E_m^l(q=0)$ и ${}^{\text{H}}D_m^l(q=0)$ из разложения (4) для $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ атом-атомных потенциалов

Вклад	$\text{H}_2\text{O}-\text{He}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$	Вклад	$\text{H}_2\text{O}-\text{He}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$
${}^0E_6^0$	20,4	58,0	${}^0E_8^2$	0,078	0,089
${}^0E_8^0$	0,42	7,0	${}^0E_{10}^2$	-0,0007	-0,015
${}^0E_{10}^0$	0,06	1,1	${}^0D_{14}^2$	31,00	-282,7
${}^0D_{12}^0$	7780,0	82500,0	${}^0D_{16}^2$	-0,16	-59,0
${}^0D_{14}^0$	116,9	27558,0	${}^2E_8^2$	-0,17	-3,4
${}^0D_{16}^0$	14,4	4616,0	${}^2E_{10}^2$	-0,02	-0,4
${}^0E_7^1$	-1,1	0,91	${}^2D_{14}^2$	-42,9	-13920,0
${}^0E_9^1$	0,03	0,7	${}^2D_{16}^2$	-5,2	-1678,5
${}^0D_{13}^1$	-447,8	13610,0			
${}^0D_{15}^1$	8,4	2845,0			

Примечание. $\{\varepsilon/k_B = 70 \text{ K}, \sigma = 2,6 \text{ \AA}, e_{\text{HHe}} = 0,2, e_{\text{OHe}} = 20, d_{\text{HHe}} = 50,0, d_{\text{OHe}} = 7680,0\}$ и $\{\varepsilon/k_B = 90 \text{ K}, \sigma = 3,54 \text{ \AA}, e_{\text{HAr}} = 4,0, e_{\text{OAr}} = 50, d_{\text{HAr}} = 16200,0, d_{\text{OAr}} = 50100,0\}$ для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ соответственно. Параметры e_{HA} , e_{OA} и d_{HA} , d_{OA} даны в $10^{-12} \text{ эрг} \cdot \text{\AA}^6$ и $10^{-12} \text{ эрг} \cdot \text{\AA}^{12}$ соответственно; ${}^{(-)}E_m^{l(\cdot)}$ и ${}^{(-)}D_m^{l(\cdot)}$ даны в $10^{-12} \text{ эрг} \cdot \text{\AA}^m$.

Таблица 5

Коэффициенты $\Delta^{|l|}E_{m,i}^l$ и $\Delta^{|l|}D_{m,i}^l$ (9), которые определяют колебательную зависимость эффективного атом-атомного потенциала для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$

Коэффициенты	$\text{H}_2\text{O}-\text{He}$			$\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$		
	$(v_2 + 1/2)$	$(v_1 + 1/2)$	$(v_3 + 1/2)$	$(v_2 + 1/2)$	$(v_1 + 1/2)$	$(v_3 + 1/2)$
$\Delta^0 E_8^0$	0,0006	0,017	0,019	0,04	0,27	0,27
$\Delta^0 E_{10}^0$	0,0008	0,005	0,035	0,015	0,11	0,11
$\Delta^0 D_{14}^0$	-0,06	4,7	5,4	172,3	1047,0	1047,0
$\Delta^0 D_{16}^0$	0,2	1,4	1,4	60,3	442,0	435,0
$\Delta^0 E_7^1$	0,02	-0,02	-0,03	-0,018	0,019	0,027
$\Delta^0 E_9^1$	-0,0005	0,002	0,003	-0,011	0,048	0,054
$\Delta^0 D_{13}^1$	9,0	-9,6	-13,2	-273,0	292,0	401,0
$\Delta^0 D_{15}^1$	-0,14	0,57	0,63	-44,0	197,0	220,0
$\Delta^0 E_8^2$	-0,006	0,005	0,009	-0,09	0,04	0,09
$\Delta^0 E_{10}^2$	-0,0006	0,0001	0,0005	-0,011	0,002	0,01
$\Delta^0 D_{14}^2$	-1,6	1,9	2,8	-337,0	124,0	345,0
$\Delta^0 D_{16}^2$	-0,14	0,034	0,12	-46,8	10,4	39,3
$\Delta^2 E_8^2$	-0,003	-0,006	-0,005	-0,06	-0,11	-0,09
$\Delta^2 E_{10}^2$	-0,0006	-0,002	-0,002	-0,01	-0,04	-0,03
$\Delta^2 D_{14}^2$	-0,8	-1,4	-1,3	-255,0	-471,0	-350,0
$\Delta^0 D_{16}^2$	-0,14	-0,47	-0,42	-44,9	-152,5	-135,5

Примечание. Размерность коэффициентов определена в ссылке к табл. 3.

Таблица 6

Вращательные постоянные ${}^{|l|}E_m^{l,(J)}, \dots$ из эффективного атом-атомного потенциала (6) для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$

Постоянные	$\text{H}_2\text{O}-\text{He}$		Постоянные	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$	
	$\text{H}_2\text{O}-\text{He}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$		$\text{H}_2\text{O}-\text{He}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$
${}^0E_7^{l,(J)}$	0,0*	0,0	${}^0D_{14}^{2,(J)}$	-0,0005	-0,32
${}^0E_7^{l,(K)}$	-0,0009	0,0007	${}^0D_{14}^{2,(K)}$	0,11	20,4
${}^0E_9^{l,(J)}$	0,0	0,0	${}^0D_{16}^{2,(J)}$	0,0	-0,04
${}^0E_9^{l,(K)}$	0,0	0,0005	${}^0D_{16}^{2,(K)}$	0,008	2,42
${}^0D_{13}^{1,(J)}$	-0,0034	0,10	${}^2E_8^{2,(J)}$	0,0	-0,0002
${}^0D_{13}^{1,(K)}$	-0,35	10,6	${}^2E_8^{2,(K)}$	0,0001	0,0023
${}^0D_{15}^{1,(J)}$	0,0004	0,13	${}^2E_{10}^{2,(J)}$	0,0	0,0
${}^0D_{15}^{1,(K)}$	0,0063	2,34	${}^2E_{10}^{2,(K)}$	0,0	0,0004
${}^0E_8^{2,(J)}$	0,0	-0,000	${}^2D_{14}^{2,(J)}$	-0,002	-0,7
${}^0E_8^{2,(K)}$	0,0004	0,0053	${}^2D_{14}^{2,(K)}$	0,029	9,44
${}^0E_{10}^{2,(J)}$	0,0	0,0	${}^2D_{16}^{2,(J)}$	-0,0004	-0,14
${}^0E_{10}^{2,(K)}$	0,0	0,0006	${}^2D_{16}^{2,(K)}$	0,0047	1,53

Примечания. Размерность постоянных определяется размерностью величин ${}^{|l|}E_m^l$, которая дана в сноске табл. 3; * 0,0 для констант, меньших $\pm 0,0001$.

4. Влияние колебательных и вращательных вкладов в эффективный потенциал на вычисляемые коэффициенты уширения

Эффективный анизотропный атом-атомный потенциал определяется вкладами с $l = 1, 2$ в формуле (6). Для изучения влияния колебательной и вращательной зависимостей этих вкладов на вычисляемые коэффициенты уширения γ молекулы H_2O , взаимодействующей с He и Ar, были выбраны два типа переходов

$$(i) = (0, 0, 0)[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (f) = (v_1, v_2, v_3)[J_f K_{af} K_{cf}]$$

(J , K_a и K_c — вращательные квантовые числа для начального (i) и конечного (f) состояний в переходе (i) \rightarrow (f)). Первый тип переходов

$$(0, 0, 0)[J = 9K_a K_c = J - K_a + 1] \rightarrow \\ \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J = 10K_a + 1K_c = 10 - K_a]$$

позволяет изучить зависимость γ от колебательных квантовых чисел (v) и вращательного квантового числа (K_a) для фиксированного вращательного квантового числа $J_i = 9$. Второй тип переходов

$$(0, 0, 0)[J K_a = 0K_c = J] \rightarrow \\ \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J + 1K_a = 1K_c = J + 1]$$

позволяет изучить зависимость γ от v и J для фиксированного числа $K_{ai} = 0$.

Расчет коэффициентов уширения γ был проведен в рамках полуклассического метода Робера—Бонами [12] с использованием модели точных траекторий [13] для температуры $T = 296$ К. Каждая эффективная величина $|\tilde{D}_m^l|$ (или $|\tilde{E}_m^l|$) (7) использовалась в форме

$$|\tilde{D}_m^l| = |\tilde{D}_m^l(n)| + |\tilde{D}_m^l(\text{rot})| = \\ = |\tilde{D}_m^l(n)| + |\tilde{D}_m^l(J) J_i(J_i + 1)| + |\tilde{D}_m^l(K) K_i^2|. \quad (19)$$

Энергетические параметры используемых потенциалов представлены в примечании к табл. 4. Вклад последнего слагаемого в формуле (7) не учитывался, так как он намного меньше вкладов, содержащих вращательные постоянные $|\tilde{D}_m^l(J)|$ и $|\tilde{D}_m^l(K)|$.

Система H_2O —He. Рис. 2 показывает влияние вращательных вкладов (19) на вычисляемые коэффициенты уширения γ для переходов

$$[J = 9K_a K_c = J - K_a + 1] \rightarrow [J = 10K_a + 1K_c = 10 - K_a]$$

во вращательной полосе ($v_1 = 0, v_2 = 0, v_3 = 0$) молекулы H_2O . В вычислениях рассматривались два случая: когда вращательная зависимость эффективных величин $|\tilde{D}_m^l|$ и $|\tilde{E}_m^l|$ учитывалась и когда не учитывалась. Максимальное отклонение в вычисленных коэффициентах γ при двух вариантах рас-

чета составило 15% для переходов с $K_a = 9$. В аналогичных вычислениях для переходов второго типа

$$[JK_a = 0K_c = J] \rightarrow [J + 1K_a = 1K_c = J + 1]$$

максимальное отклонение в вычисленных значениях γ меньше 1%.

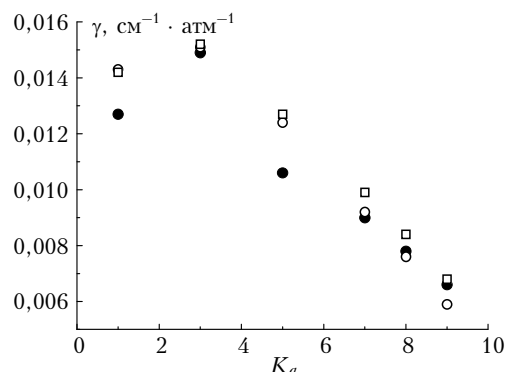


Рис. 2. Экспериментальные [14] (темные символы) и вычисленные зависимости коэффициентов уширения γ для переходов $(0, 0, 0)[J = 9K_a K_c = J - K_a + 1] \rightarrow (0, 0, 0)[J = 10K_a + 1K_c = 10 - K_a]$ в молекуле H_2O от квантового числа K_a в случае уширения He, $T = 296$ К. Светлые кружки соответствуют случаю, когда вращательные вклады в (19) учитывались, квадраты — не учитывались

Рис. 3 демонстрирует зависимость вычисленных коэффициентов γ от колебательных квантовых чисел v для переходов

$$(0, 0, 0)[J = 9K_a K_c = J - K_a + 1] \rightarrow \\ \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J = 10K_a + 1K_c = 10 - K_a].$$

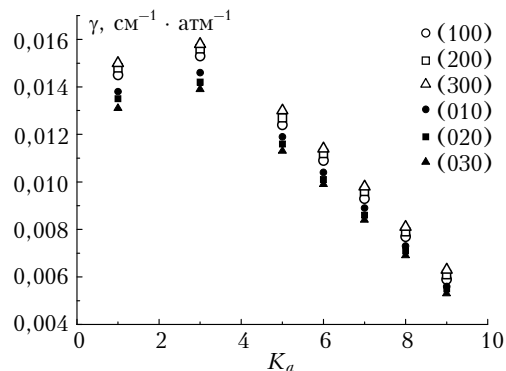


Рис. 3. Вычисленная зависимость коэффициентов уширения γ для переходов $(0, 0, 0)[J = 9K_a K_c = J - K_a + 1] \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J = 10K_a + 1K_c = 10 - K_a]$ молекулы H_2O от колебательных квантовых чисел в случае уширения He

Видно, что возбуждение изгибного квантового числа v_2 ведет к уменьшению значений γ . Для колебательной полосы $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 3, 0)$ значения γ укладываются в диапазон $0,92 < \gamma(030)/\gamma(000) < 0,93$ ($\gamma(v_1 v_2 v_3)$ — коэффициенты, вычисленные для полосы $(0, 0, 0) \rightarrow (v_1, v_2, v_3)$). С другой стороны, возбуждение валентного квантового числа v_1 приводит к увеличению γ . Для полосы $(0, 0, 0) \rightarrow (3, 0, 0)$

$1,05 < \gamma(300)/\gamma(000) < 1,09$. На рис. 4 приведена колебательная зависимость коэффициентов γ для переходов

$$(0, 0, 0)[JK_a = 0K_c = J] \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J + K_a = 1K_c = J + 1].$$

Здесь $0,92 < \gamma(030)/\gamma(000) < 0,94$ и $1,05 < \gamma(300)/\gamma(000) < 1,07$ для колебательных полос $3\nu_2$ и $3\nu_1$ соответственно.

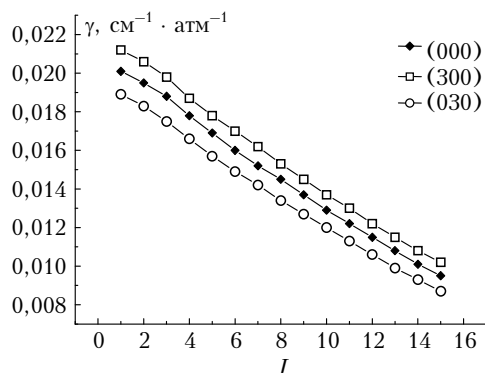


Рис. 4. Вычисленная зависимость коэффициентов уширения γ для переходов $(0, 0, 0)[JK_a = 0K_c = J] \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J + 1K_a = 1K_c = J + 1]$ молекулы H_2O от колебательных квантовых чисел в случае уширения He

Система $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$. На рис. 5 показана зависимость коэффициентов уширения γ для переходов

$$[J = 9K_aK_c = J - K_a + 1] \rightarrow [J = 10K_a + 1K_c = J - K_a]$$

вращательной полосы H_2O в случае уширения Ar.

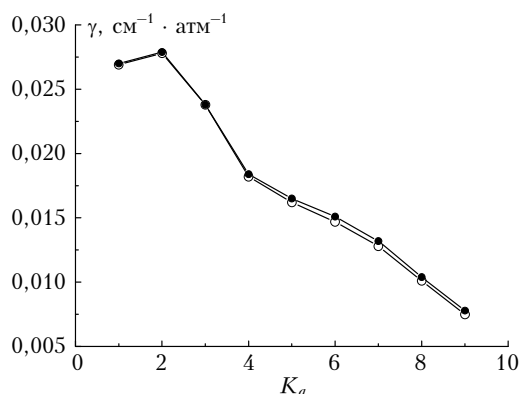


Рис. 5. Вычисленная зависимость коэффициентов уширения γ для переходов $(0, 0, 0)[J = 9K_aK_c = J - K_a + 1] \rightarrow (0, 0, 0)[J = 10K_a + 1K_c = J - K_a]$ молекулы H_2O от вращательного квантового числа K_a в случае уширения Ar. Темные и светлые символы соответствуют случаям, когда вращательные поправки в (19) и учитывались и не учитывались

Вычисления проведены для двух случаев – с учетом и вращательных поправок в эффективные величины $|\tilde{D}_m^l|$ и $|\tilde{E}_m^l|$ и без. Максимальное отклонение коэффициентов γ составило 4% для переходов с $K_a = 9$. Для переходов

$$[JK_a = 0K_c = J] \rightarrow [J + 1K_a = 1K_c = J + 1]$$

этой полосы максимальное отклонение коэффициентов γ меньше 1%.

Рис. 6 показывает колебательную зависимость коэффициентов γ , вычисленных для переходов

$$(0, 0, 0)[J = 9K_aK_c = J - K_a + 1] \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J = 10K_a + 1K_c = 10 - K_a].$$

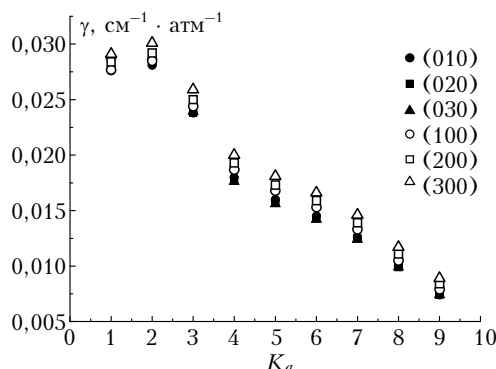


Рис. 6. Вычисленная зависимость коэффициентов уширения γ для переходов $(0, 0, 0)[J = 9K_aK_c = J - K_a + 1] \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J = 10K_a + 1K_c = 10 - K_a]$ молекулы H_2O от колебательных квантовых чисел в случае уширения Ar

Для колебательных полос $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 3, 0)$ и $(0, 0, 0) \rightarrow (3, 0, 0)$ значения γ укладываются в диапазоны $0,97 < \gamma(030)/\gamma(000) < 1,07$ и $1,08 < \gamma(300)/\gamma(000) < 1,18$ соответственно. Это значит, что возбуждение валентных мод колебаний в H_2O сильнее влияет на γ , чем возбуждение изгибной моды. Такая зависимость подтверждается и рис. 7, на котором приведена колебательная зависимость коэффициентов γ , вычисленная для переходов

$$[JK_a = 0K_c = J] \rightarrow [J + 1K_a = 1K_c = J + 1].$$

Для полос $3\nu_2$ и $3\nu_1$ $0,98 < \gamma(030)/\gamma(000) < 1,0$ и $1,05 < \gamma(300)/\gamma(000) < 1,16$ соответственно.

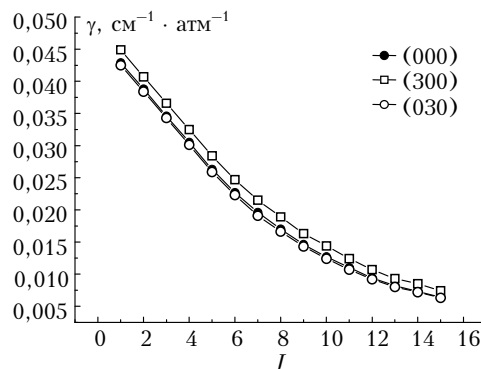


Рис. 7. Вычисленная зависимость коэффициентов уширения γ для переходов $(0, 0, 0)[JK_a = 0K_c = J] \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J + 1K_a = 1K_c = J + 1]$ молекулы H_2O от колебательных квантовых чисел в случае уширения Ar

Заключение

Анализ коэффициентов уширения γ , вычисленных с учетом колебательных и вращательных поправок в эффективный атом-атомный потенциал (6)

для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, позволяет сделать следующие выводы.

1. Колебательная и вращательная зависимости анизотропного эффективного атом-атомного потенциала должны учитываться при вычислении коэффициентов уширения для переходов $(0, 0, 0)[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J_f K_{af} K_{cf}]$ с вращательными квантовыми числами $J_i > 15$, $K_{ai} > 9$ и колебательными квантовыми числами v_1 или v_3 , больше 3. В наших расчетах возбуждение трех квантов валентной моды v_1 в молекуле H_2O увеличивает вычисленные коэффициенты γ на 16% для переходов $[J = 15K_a = 0K_c = 15] \rightarrow [J = 16K_a = 1K_c = 16]$ в случае уширения Ar. Для переходов $[J = 9K_a = 9K_c = 1] \rightarrow [J = 10K_a = 10K_c = 0]$ такое колебательное возбуждение увеличивает γ на 18% в случае уширения He.

2. Вращательная зависимость эффективного атом-атомного потенциала более существенна для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$, чем для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$. Учет вращательных вкладов в эффективные величины ${}^{\text{H}}\tilde{E}_m^l$ и ${}^{\text{H}}\tilde{D}_m^l$ (7) из эффективного потенциала для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ изменяет коэффициенты γ , вычисленные для переходов $(0, 0, 0)[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (v_1, v_2, v_3)[J_f K_{af} K_{cf}]$ с $K_{ai} = 9$, на ~15%. Для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ изменение в коэффициентах γ для таких переходов составляет ~4%.

Отметим, что в современных экспериментальных данных по коэффициентам уширения γ для линий молекулы H_2O , возмущенных He или Ar, максимальные значения $v_1 + v_2 + v_3 = 4$ [15, 16] и 5 [17], $J_i = 15$ [18] и $K_{ai} = 9$ [14] и 6 [18] в случае уширения линий He и Ar соответственно.

Можно ожидать, что уже в ближайшем будущем появятся новые экспериментальные данные по коэффициентам уширения γ для переходов $(i) = (0, 0, 0)[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (f) = (v_1, v_2, v_3)[J_f K_{af} K_{cf}]$ на более высокие колебательные (v_1, v_2, v_3) и вращательные $[J_f K_{af} K_{cf}]$ состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы физических грантов РФФИ № 17-52-16022 НЦНИЛ и 15-02-06808.

1. Starikov V.I., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. Effective potentials for $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ systems. Isotropic induction – dispersion potentials // Eur. Phys. J. D. 2017. DOI: 10.1140/epjd/e2017-70685-9.
2. Гурифельдер Дж.О., Куртис Ч.Ф., Бред Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 929 с.
3. Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartmann J.-M., Taine J. Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. I. Theoretical model for both distant and close collisions // J. Chem. Phys. 1986. V. 84, N 21. P. 4256–4267.

V.I. Starikov, T.M. Petrova, A.M. Solodov, A.A. Solodov, V.M. Deichuli. **Effective atom-atom potentials for $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ systems.**

An atom-atom interaction potential for $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$ system is proposed in the form which depends on the normal coordinates q of H_2O molecule. The vibrational and rotational contributions in this potential are calculated for $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ systems. It is shown that the excitation of the stretching modes of the vibrations in H_2O molecule leads to an increase in the calculated broadening coefficients γ . In the case of broadening by He, γ increases by 15% for the lines with the rotational quantum number $K_a = 9$ of the lower state in the transition. In the case of broadening by Ar, this increase is 4%.

4. Neshyba S.P., Gamache R.R. Improved line-broadening coefficients for asymmetric rotor molecules with application to ozone line broadened by nitrogen // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1993. V. 50, N 5. P. 443–453.
5. Starikov V.I. Vibration-rotation interaction potential for $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$ system // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 155. P. 49–56.
6. Hoy A.R., Mills I.M., Strey G. Anharmonic force constant calculations // Mol. Phys. 1972. V. 24, N 6. P. 1265–1290.
7. Aliev M.R., Watson J.K.J. Higher-order effects in the vibration-rotation spectra of semirigid molecules // Molecular Spectroscopy: Modern Research / K.N. Rao (ed.). London: Academic press, 1985. V. III. P. 1–67.
8. Camy-Peyret C., Flaud J.M. Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors // Mol. Spectrosc.: Mod. Res. / K.N. Rao (ed.). London: Academic press, 1985. V. III. P. 69–110.
9. Быков А.Д., Суннца Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
10. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Vibrational dependence of an intermolecular potential for $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ system // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 129. P. 241–253.
11. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Measurements and calculations of Ar-broadening and shifting parameters of water vapor transitions of $v_1 + v_2 + v_3$ band // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 148. P. 116–126.
12. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // J. Phys. (Paris). 1979. V. 40. P. 923–943.
13. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Суннца Л.Н. Вычисление резонансных функций для реальных траекторий // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5, № 11. С. 1127–1132.
14. Steyert D.W., Wang W.F., Sirota J.M., Donahue N.M., Reuter D.C. Hydrogen and helium pressure broadening of water transitions in the 380–600 cm^{-1} region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2004. V. 83, N 2. P. 183–191.
15. Poddar P., Mitra S., Hossain M.M., Biswas D., Ghosh P.N., Ray B. Diode laser spectroscopy of He, N_2 and air broadened water vapour transitions belonging to the $2v_1 + v_2 + v_3$ band // Mol. Phys. 2010. V. 108, N 15. P. 1957–1964.
16. Lucchesini A., Gozzini S., Gabbanini C. Water vapor overtones pressure line broadening and shifting measurements // Eur. Phys. J. D. 2000. V. 8, N 2. P. 223–226.
17. Grossmann 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. 562–595.
18. Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A. Narrowing and broadening parameters of H_2O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr and nitrogen in the spectral range 1850–2140 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2001. V. 68, N 3. P. 273–298.