

Н.Н. Лаврентьева, А.М. Солодов

СДВИГИ ЛИНИЙ ВОДЯНОГО ПАРА ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА И АРГОНА
В ПОЛОСАХ $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 2.11.99 г.

Измерения и расчеты коэффициентов сдвига более чем для 100 линий водяного пара давлением O_2 и Ar были выполнены в спектральном диапазоне от 5000 до 5600 cm^{-1} . Экспериментальные данные получены из анализа спектров $H_2O - O_2$, $H_2O - Ar$, зарегистрированных на Фурье-спектрометре с разрешением 0,007 cm^{-1} в широкой области давлений буферных газов при комнатной температуре и длине оптического пути 84,05 м. Расчеты выполнены с использованием ударной теории уширения Андерсона. Проведен анализ роли различных слагаемых межмолекулярного потенциала в вычислениях сдвига линий. В расчетах используется один подгоночный параметр – средняя дипольная поляризуемость в верхнем колебательном состоянии. Вычисленные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Точное знание коэффициентов сдвигов центров линий поглощения водяного пара, индуцированных давлением O_2 , N_2 и других атмосферных газов, представляет определенный интерес для решения проблем распространения узкополосного лазерного излучения вдоль наклонных и вертикальных атмосферных трасс [1], а также для использования их при восстановлении параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия [2].

В настоящее время проведены многочисленные измерения сдвигов линий поглощения водяного пара и его изотопных модификаций давлением различных буферных газов в широком спектральном диапазоне – от микроволновой до видимой области. Что касается исследуемого в данной статье спектрального диапазона, то наиболее известной является работа [3], где приводятся измерения коэффициентов сдвига линий давлением азота.

В отличие от полуширин сдвиг линии формируется более сложным образом, и ряд факторов, несущественных при уширении линии, становится весьма важным для сдвига. Это подтверждают, например, сильные зависимости сдвига линии от колебательных квантовых чисел, типа возмущающей молекулы, изотопических модификаций, температуры и давления [2, 4, 5]. Поскольку сдвиг более чувствителен к деталям межмолекулярного взаимодействия, чем полуширина, то он может представлять интерес при изучении тонких деталей столкновений молекул. Поэтому представляется необходимым провести более детальный анализ факторов, определяющих варибельность коэффициентов сдвига.

Измерения спектра поглощения водяного пара в области 5000–5600 cm^{-1} , уширенного давлением кислорода и аргона, были выполнены в Национальном институте стандартов и технологий (NIST, USA) с помощью Фурье-спектрометра BOMEM DA3.002. Один из выходных портов спектрометра был оптически согласован с многоходовой газовой кюветой, имеющей базовую длину 2 м. Конструкция кюветы позволяла выдерживать давление газов до 12 атм. Трехзеркальная оптическая система Уайта обеспечивала получение оптической длины пути луча в кювете до 112 м.

Все участки пути луча от спектрометра до кюветы и от кюветы до детектора вакуумировались, что исключало влияние атмосферных газов на результаты измерений. Из-

мерение давления $H_2O - O_2$ и $H_2O - Ar$ смесей внутри кюветы производилось с помощью калиброванного Heise Model 620 датчика давления. Точность измерения давления в диапазоне от 0 до 30 атм составляла $\pm 0,02\%$. Все записи спектров поглощения были сделаны при комнатной температуре со спектральным разрешением 0,007 cm^{-1} и оптической длине пути луча в кювете 84,05 м. В качестве излучателя в спектрометре использовался вольфрамовый источник света, регистрация излучения осуществлялась с помощью $HgCdTe$ детектора, охлаждаемого жидким азотом.

Давление чистого водяного пара варьировалось в пределах от 0,56 до 0,88 торр, а давление буферных газов изменялось от 148 до 4000 торр. В этой области давлений были зарегистрированы одиннадцать спектров поглощения $H_2O - O_2$ при общих давлениях смеси 147,57; 294,51; 471,32; 590,87; 734,19; 1186,3; 1856,2; 2478,6; 3095,1; 3800,5 торр и восемь спектров поглощения $H_2O - Ar$ при общих давлениях смеси, равных 188,83; 400,62; 647,45; 906,05; 1544,66; 2001,1; 2991,5; 3983,1 торр. Каждый спектр поглощения был получен в результате записи и усреднения 80 отдельных спектров, и для этого требовалось около 4 ч.

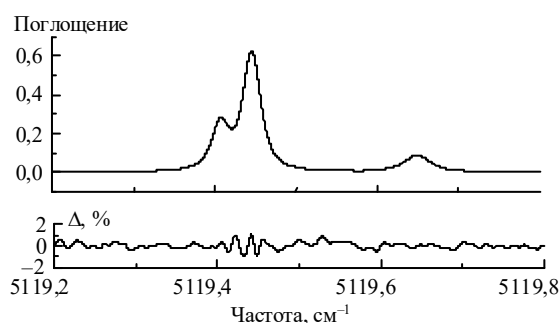


Рис. 1. Фрагмент записанного на Фурье-спектрометре спектра поглощения водяного пара, уширенного кислородом. Нижняя кривая изображает выраженную в процентах разность (Δ) между экспериментальными и теоретическими (контур Фойгта) значениями поглощения

Обработка полученных спектров поглощения производилась в два приема. На первой стадии определялось

положение центров изолированных и перекрывающихся линий поглощения водяного пара посредством подгонки фойгтовского контура к экспериментально зарегистрированному. Были получены значения положений центров и их стандартные отклонения для более чем 100 линий поглощения водяного пара при 11 различных давлениях кислорода и 8 различных давлениях аргона. В качестве примера на рис. 1 представлена небольшая часть Фурье-спектра поглощения водяного пара полосы $\nu_2 + \nu_3$, зарегистрированная около 5119 см^{-1} . Этот спектр был записан при парциальном давлении паров H_2O $0,56$ торр и общем давлении смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{Ar}$ $294,5$ торр.

На следующей стадии для каждой обработанной спектральной линии строился график зависимости положения центра линии поглощения от давления буферного газа. Затем производилась аппроксимация этой зависимости линейной функцией (рис. 2). Эта последняя процедура позволяла получить значения коэффициентов сдвига центров линий H_2O , уширенных кислородом и аргоном.

Небольшая часть полученных таким образом коэффициентов сдвига приведена в таблице.

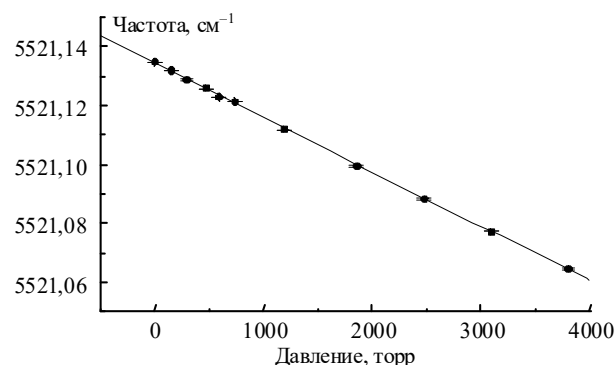


Рис. 2. Зависимость положения центра линии поглощения водяного пара от давления кислорода

Измеренные и вычисленные значения коэффициентов сдвига линий водяного пара давлением O_2 и Ar в полосах $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$

Частота, см^{-1}	$\delta_{\text{exp}}, 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$	$\pm 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$	$\delta_{\text{calc}}, 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$	$\delta_{\text{exp}}, 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$	$\delta_{\text{calc}}, 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$	Vib*	$J K_a K_c$	$J' K'_a K'_c$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
5014,5815	-12,6	0,57	-13,6	-	-	7	4 4 1	5 5 0
5024,6697	-11,1	0,72	-13,5	-	-	7	4 3 2	5 4 1
5032,3866	-13,3	0,75	-13,9	-17,6	-17,4	8	6 1 5	7 3 4
5050,6913	-11,8	0,45	-12,8	-	-	7	3 3 0	4 4 1
5051,1156	-14,3	0,78	-13,8	-	-	7	3 3 1	4 4 0
5072,0754	-10,0	0,43	-10,9	-	-	7	3 2 1	4 3 2
5081,4379	-14,3	0,85	-16,7	-	-	8	10 2 8	11 2 9
5092,3576	-17,9	0,20	-17,1	-18,2	-17,0	8	10 1 9	11 1 10
5092,7870	-15,6	0,33	-16,5	-18,4	-17,3	8	10 2 9	11 2 10
5093,3227	-11,9	0,28	-11,9	-	-	7	2 2 1	3 3 0
5107,0667	-14,2	0,27	-15,7	-17,0	-16,9	8	9 3 7	10 3 8
5116,7920	-14,1	0,28	-12,9	-15,6	-16,3	8	8 2 6	9 2 7
5159,9310	-11,3	0,15	-10,2	-12,7	-13,4	8	6 3 3	7 3 4
5230,8104	-9,68	0,54	-8,9	-12,2	-13,1	8	3 1 2	4 1 3
5231,2230	-9,9	0,46	-7,6	-	-	7	4 2 2	5 1 5
5231,6833	-12,1	0,34	-15,6	-	-	8	4 4 0	5 4 1
5231,8841	-12,3	0,31	-16,5	-	-	8	4 4 1	5 4 2
5303,1485	-9,69	0,37	-10,5	-	-	8	5 2 4	5 2 3
5314,1422	-10,8	0,27	-13,0	-	-	8	7 3 5	7 3 4
5314,5149	-8,47	0,29	-7,3	-	-	7	5 3 2	5 2 3
5513,7305	-11,3	0,31	-11,8	-	-	7	6 4 3	5 3 2
5515,8567	-11,3	0,26	-10,3	-13,7	-14,9	8	7 2 5	6 2 4
5516,6191	-16,8	0,16	-16,3	-17,5	-17,7	8	11 1 11	10 1 10
5518,2836	-13,1	0,27	-10,5	-14,5	-15,4	8	7 3 4	6 3 3
5521,1343	-13,9	0,13	-15,8	-16,1	-16,1	8	7 4 4	6 4 3
5521,8998	-15,1	0,27	-15,8	-16,4	-17,2	8	9 2 8	8 2 7
5523,1289	-14,2	0,21	-15,2	-16,3	-17,2	8	9 1 8	8 1 7
5523,4500	-14,1	0,29	-14,2	-16,3	-15,0	8	7 4 3	6 4 2
5527,8401	-13,7	0,21	-15,3	-16,3	-16,8	8	8 3 6	7 3 5
5531,8082	-10,9	0,35	-10,9	-	-	7	7 4 4	6 3 3
5532,7571	-14,8	0,20	-17,0	-	-	8	7 5 3	6 5 2
5532,9023	-13,8	0,32	-16,9	-	-	8	7 5 2	6 5 1
5536,3032	-13,1	0,18	-11,5	-16,1	-16,6	8	8 2 6	7 2 5
5537,5377	-15,9	0,10	-16,0	-17,3	-16,7	8	10 2 9	9 2 8
5538,1251	-15,3	0,11	-15,8	-17,1	-16,8	8	10 1 9	9 1 8
5547,0789	-15,4	0,26	-15,6	-16,6	-17,0	8	9 3 7	8 3 6
5548,6515	-12,9	0,30	-12,9	-15,3	-15,0	8	8 4 4	7 4 3
5552,4696	-16,6	0,16	-16,2	-17,7	-16,4	8	11 2 10	10 2 9
5552,7575	-15,8	0,18	-16,1	-17,4	-16,4	8	11 1 10	10 1 9
5575,7673	-6,1	0,30	-5,9	-9,3	-9,9	8	5 3 2	4 1 3
5595,5541	-14,5	0,48	-13,6	-15,3	-16,4	8	10 3 7	9 3 6

* 7 – полоса $\nu_1 + \nu_2$, 8 – полоса $\nu_2 + \nu_3$.

При проведении расчетов сдвигов линий была использована ударная теория уширения спектральных линий давлением Андерсона [6], развитая и дополненная Цао и Карнаттом [7], систематизировавшими методику вычислений. Ударное приближение существенно упрощает описание процесса столкновительного уширения и сдвига линий и позволяет получать достаточно надежные результаты. Основные приближения, принятые в рамках данного рассмотрения, следующие:

1. Столкновения предполагаются бинарными.
2. Время столкновения считается малым по сравнению со временем свободного пробега.
3. Относительное движение сталкивающихся молекул описывается классически.
4. Интерференция линий не принимается во внимание.

Тогда выражение для полуширины спектральной линии и сдвига ее центра будет выглядеть следующим образом:

$$\gamma_{if} + i\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_2 \rho(2) \int_0^\infty dv v f(v) \int_0^\infty db b S(b), \quad (1)$$

где i, f – квантовые числа начального и конечного состояний поглощающей молекулы; 2 – квантовые числа уширяющей молекулы ($i, f, 2$ – сложные индексы, содержащие магнитные (m_i, m_f, m_2), колебательные (v_i, v_f, v_2) квантовые числа, квантовые числа полного углового момента (j_i, j_f, j_2) и другие вращательные квантовые числа, обозначенные (r_i, r_f, r_2), например, K_a, K_c для асимметричных волчков); n – число молекул буферного газа в единице объема; v – относительная скорость сталкивающихся частиц; $f(v)$ – функция распределения Максвелла; $\rho(2)$ – заселенность уровня 2 уширяющей молекулы; b – прицельный параметр.

Межмолекулярное взаимодействие можно рассматривать как возмущение в полном гамильтониане системы, при этом

$$S(b) = S_1(b) + S_2(b) + \dots, \quad (2)$$

где $S_1(b)$ и $S_2(b)$ – известные 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 O_2 или атомами инертных газов член $S_1(b)$ может быть представлен в виде

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

В уравнении (3) 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.

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

$$S_2(b) = S_{2i}^{\text{outer}}(b) + S_{2f}^{\text{outer}}(b) + S_2^{\text{middle}}(b), \quad (4)$$

где

$$S_{2i}^{\text{outer}}(b) = \sum_{l_1, l_2} \frac{A_{l_1 l_2}}{\hbar^2 v^2 b^{2(l_1+l_2)}} \sum_{2'} D^2(22' | l_2) \sum_{l'} D^2(i i' | l_1) \Phi_{l_1 l_2}(k_{i i' 22'}); \quad (5)$$

l_1 и l_2 определяют мультипольность взаимодействия;

$$D^2(i i' | 1) = (r_i \| T_1 \| r_i') 2/(2j_i + 1) \quad (6)$$

– момент перехода; $(r_i \| T_1 \| r_i')$ – приведенный матричный элемент неприводимого тензорного оператора ранга l . Множитель $A_{l_1 l_2}$ выбран так, чтобы $\text{Re } \Phi_{l_1 l_2}(0) = 1$, $\Phi_{l_1 l_2}(k_{i i' 22'})$ – комплексные величины, действительные части которых являются четными, а мнимые – нечетными функциями адиабатического параметра k :

$$\Phi_{l_1 l_2}(k) = f_{l_1 l_2}(k) + i f_{l_1 l_2}(k); \quad (7)$$

$$k_{i i' 22'} = (2\pi c b / v)(\omega_{i i'} + \omega_{22'}), \quad (8)$$

где $\omega_{i i'}$ и $\omega_{22'}$ – частоты переходов в поглощающей и возмущающей молекулах соответственно. Аналогично выражается член $S_{2f}^{\text{outer}}(b)$. Для электростатического потенциала (диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействия в случае $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$) функции $f(k)$ вычислялись согласно [8], для индукционного и дисперсионного потенциала (являющегося определяющим для столкновений $\text{H}_2\text{O} - \text{Ar}$) мнимые части резонансных функций вычислены в [9]. Выражения для $S_2^{\text{middle}}(b)$ – аналогичные.

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

$$\text{Re } S(b_0) = 1. \quad (9)$$

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

Молекулярные постоянные молекулы H_2O : дипольные моменты в основном и первом возбужденном состояниях были взяты из [10], компоненты квадрупольных моментов – из [11], дипольная поляризуемость в основном состоянии – из [12].

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

$$m_x^v = \langle v | \mu | v \rangle = \mu_e + \mu_1 v_1 + \mu_2 v_2 + \mu_3 v_3 \quad (10)$$

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 взаи-

модействия, а также индукционный и дисперсионный члены поляризационного потенциала. В случае $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ 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.

В таблице представлены измеренные и рассчитанные коэффициенты сдвига линий H_2O в полосах $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$. Величины коэффициентов сдвига в этой области спектра всегда отрицательны и варьируются от $-7 \cdot 10^{-3}$ до $-18 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$.

О согласии расчетных и экспериментальных данных можно судить по данным рис. 3 и нижеприведенной статистике:

$\Delta \leq 1$	70% всех линий
$1 < \Delta \leq 2$	15
$2 < \Delta \leq 3$	14
$3 < \Delta$	1
$(\Delta = \delta^{obs} - \delta^{calc} \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм})$.	

Для 70% всех линий отклонение рассчитанных значений от измеренных меньше $10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$.

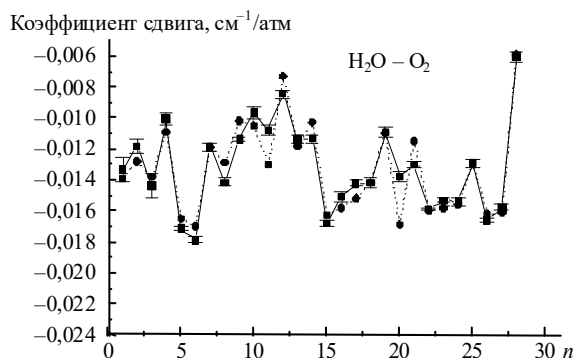


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные коэффициенты сдвига для смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$: —■—■— измеренные, ---●--- вычисленные сдвиги

Как было отмечено выше, 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 данных таблицы можно судить о сильной корреляции коэффициентов сдвига линий давлением кислорода и аргона. Это позволяет сделать вывод, что диполь-квадрупольное взаимодействие в случае $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ и взаимодействие диполь – наведенный диполь в случае $\text{H}_2\text{O} - \text{Ar}$ приводят к одинаковому эффекту сдвига.

Также следует отметить, что несмотря на используемые при проведении эксперимента довольно высокие давления буферных газов (до 4 атм) экспериментально определенные значения сдвигов остаются линейными по давлению. Кроме того, расчеты, проведенные в приближении линейной зависимости сдвига от давления, хорошо согласуются с экспериментом, из чего следует, что ударная теория Андерсона применима в данном диапазоне давлений буферных газов (аргона и кислорода).

Авторы выражают благодарность А.Д. Быкову за многочисленные полезные обсуждения теоретических аспектов проблемы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 98-02-16375 и 98-02-17772). Экспериментальная часть работы была поддержана грантом «Upper Atmosphere Research Program of NASA».

1. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Tikhomirov B.A., and Romanovsky O.A. // Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 318–320.
2. Быков А.Д., Гроссман Б.Е., Броуэлл Е.В. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 7. С. 675–690.
3. Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Flaud J.-M., and Camy-Peyret C. // Can. J. Phys. 1991. V. 69. P. 1286–1298.
4. Belov S.P., Krupnov A.F., Markov V.N., Mel'nikova A.A., Skvortsov V.A., Tret'yakov M.Yu. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101. P. 258–270.
5. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Синица Л.Н. // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. С. 73–82.
6. Anderson P.W. // Phys Rev. 1949. V. 76. P. 657–661.
7. Tsao C.J. and Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41–91.
8. Robert D. and Bonamy J. // J. de Phys. (Paris). 1979. V. 40. P. 923–943.
9. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. С. 518–529.
10. Camy-Peyret C., and Flaud J.-M. // Mol. Phys. 1971. V. 32. P. 523–537.
11. Stogryn D.E., Stogryn A.P. // Mol. Phys. 1966. V. 11. P. 371–393.
12. Murphy W.F. // J. Chem Phys. 1977. V. 67. P. 5877–5882.
13. Shostak S.L., and Muentzer J.S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5883–5889.

N.N. Lavrentjeva, A.M. Solodov. Shifts of Water Vapor Lines Induced by the Oxygen and Argon Pressure in Bands $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$.

Measurements and calculations of the oxygen and argon pressure – induced shift coefficients for more than 100 water vapor absorption lines in the spectral region $5000 - 55600 \text{ cm}^{-1}$ have been performed. Experimental data on line shift coefficients were obtained from analysis of $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ and $\text{H}_2\text{O} - \text{Ar}$ 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 pathlength of 84.05 m . Calculations of the line shift coefficients using the Anderson semiclassical impact theory were performed. The role of the different terms of intramolecular potential for the lineshift calculations was analyzed. In the calculations one fitted parameter – the mean dipole polarizability of the upper vibrational state – has been used. Calculations are in satisfactory agreements with experimental data.