

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 539.194

А. Барб, С. Буазза, Ж.-Ж. Плату, А.Д. Быков, Н.Н. Лаврентьева, Л.Н. Саница

СДВИГ ДАВЛЕНИЕМ N₂ И O₂ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ И $2\nu_3$ ОЗОНА

Проведены измерения коэффициентов сдвига линий полос $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ и $2\nu_3$ озона давлением азота и кислорода. Для измерений использовался Фурье спектрометр Реймского университета и кювета уайтовского типа с длиной оптического пути 816 см, разрешение составило $0,002 \text{ см}^{-1}$, точность измерения коэффициентов сдвига – около $0,001 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Расчеты проводились по методу Андерсона, значения компонент тензора поляризуемости озона для колебательных состояний (101), (200) и (002) определялись подгонкой по методу наименьших квадратов к сдвигам нескольких линий полосы. Исследовалась температурная зависимость коэффициентов сдвига. Хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных говорит о возможности применения метода Андерсона для расчетов сдвигов линий в спектре озона.

К настоящему времени проведены высокоточные измерения центров, интенсивностей, коэффициентов уширения линий поглощения озона и его основных изотопных модификаций в широком спектральном интервале от 600 до 3700 см^{-1} (см., например, [1–5]). Теоретический анализ экспериментальных результатов, включающий интерпретацию линий в спектрах, определение вращательных, центробежных постоянных, параметров эффективного дипольного момента и расчеты коэффициентов уширения давлением азота и кислорода, уточнил и существенно расширил полученную информацию.

Изучению коэффициентов сдвига линий озона посвящено несколько работ [6–9]. В [6] представлены результаты измерения сдвигов 4 линий полосы ν_3 и 64 линий полосы ν_1 давлением азота и кислорода, в [7, 8] приведены значения сдвигов около 150 линий полосы $\nu_1 + \nu_3$. Расчеты коэффициентов сдвига и их сравнение с экспериментальными данными для полосы $\nu_1 + \nu_3$ выполнены в [9].

В настоящей статье приведены результаты измерения и расчета по методу Андерсона–Тсао–Карната сдвигов давлением азота и кислорода линий трех колебательных полос озона: $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ и $2\nu_3$.

Эксперимент

Спектры регистрировались на Фурье спектрометре Реймского университета. Подробное описание спектрометра и методики измерений представлено в [10]. В качестве источника излучения использовался глобар, светоделительная пластина была изготовлена из CaF_2 , фотоприемник – из InSb .

Измерение сдвигов линий полосы $\nu_1 + \nu_3$ описано в [7, 8]. Колебательные полосы $2\nu_1$ и $2\nu_3$ значительно слабее, чем полоса $\nu_1 + \nu_3$, поэтому методика, применявшаяся для измерения сдвигов линий полосы $\nu_1 + \nu_3$ [7, 8], была изменена. Измерения для линий полос $2\nu_1$ и $2\nu_3$ проводились с уайтовской кюветой, длина оптического пути которой равна 816 см при давлении озона от 1 до 10 Торр, а давление буферного газа варьировалось от 80 до 300 Торр. Как и в [7], для измерений использовались две кюветы. Вторая кювета длиной 3 см наполнялась N_2O при низком давлении. Линии полосы ν_3 N_2O использовались как эталонные, что позволяло исключить небольшие частотные сдвиги, наблюдавшиеся от спектра к спектру.

Обработка данных включала подгонку параметров фойгтовского контура по методу наименьших квадратов. Значения коэффициентов сдвига приведены в таблицах. Приведен-

ные величины представляют среднее от значений, полученных из различных спектров. Трудно определить точность измеренных значений, поскольку она зависит от множества факторов, в том числе от степени близости линий. Более того, применение уайтовской кюветы ухудшает отношение сигнал-шум по сравнению с тем, что было достигнуто при измерениях параметров линий полосы $\nu_1 + \nu_3$ (отношение сигнал-шум – 800 [9, 7]). Окончательная оценка ошибки – $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$.

Расчеты коэффициентов сдвига

Для расчета использовался простой вариант полуклассической ударной теории уширения линий – метод Андерсона–Тсао–Карната (АТК) [11, 12].

Расчетами, проведенными в [13–15], было подтверждено, что метод АТК дает точные результаты для полярных молекул; в [16, 17] показано, что он позволяет вполне удовлетворительно рассчитать сдвиги линий и при столкновениях полярной молекулы H_2O с молекулами азота и кислорода.

В рамках теории АТК полуширина γ_{if} -линии и сдвиг ее центра δ_{if} определяются согласно выражению

$$\gamma_{if} - i\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_{j_2} \rho_{j_2} \int_0^\infty d\nu \nu f(\nu) \int_0^\infty db b S(b), \quad (1)$$

где i, f – квантовые числа начального и конечного состояний молекулы; j_2 – квантовые числа уширяющей молекулы (i, f, j_2 – сложные индексы, содержащие колебательные и вращательные квантовые числа); n – число молекул буферного газа в единице объема; ν – относительная скорость сталкивающихся частиц; $f(\nu)$ – функция распределения Максвелла; ρ_{j_2} – заселенность уровня j_2 уширяющей молекулы; b – прицельный параметр. Функция прерывания представляется в виде

$$S(b) = 1 - \sum_{j'_2} \sum_{M, M'} \frac{\langle j_f(M_f) p(M) | j_i(M_i) \rangle \langle j_f(M_f) p(M) | j_i(M_i) \rangle}{(2j_i + 1)(2j_2 + 1)} \langle f j_2 | T^{-1}(b) | f j_2 \rangle \langle i j_2 | T(b) | i j_2 \rangle, \quad (2)$$

где $\langle j_1(m_1) j_2(m_2) | j(m) \rangle$ – коэффициенты Клебша–Гордана; T – оператор рассеяния; $p = 1$ соответствует дипольному излучению; $p = 2$ – квадрупольному и т.д., и суммирование проводится по всем магнитным квантовым числам. Согласно методу АТК,

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

Здесь $S_1(b)$ – слагаемое первого порядка по межмолекулярному потенциалу, определяется его изотропной частью, и $S_2(b)$ – слагаемое второго порядка. При учете слагаемых, включающих r^{-10} , член второго порядка может быть представлен в следующем виде:

$$S_2(b) = {}^{12}S_2^e(b) + {}^{22}S_2^e(b) + {}^{22}S_2^p(b) + {}^{02}S_2^e(b) + {}^{20}S_2^p(b), \quad (4)$$

где верхние индексы обозначают мультипольность взаимодействий и слагаемые, отмеченные индексом e , относятся к электростатической части потенциала, а слагаемые с индексом p – к поляризационной, так что ${}^{12}S_2^e(b)$ дает вклад диполь-квадрупольного потенциала, ${}^{22}S_2^e(b)$, ${}^{02}S_2^e(b)$, ${}^{20}S_2^p(b)$ – индукционного и дисперсионного (слагаемые, соответствующие диполь-дипольному и квадруполь-дипольному взаимодействиям, опущены, так как в дальнейшем рассматриваются столкновения с неполярными молекулами N_2 и O_2). Формулы, определяющие вклады отдельных слагаемых в (4), приведены в [12, 18].

Отметим, что величина вклада $S_1(b)$ определяется разностями $d_i - d_f$ и $\alpha_i - \alpha_f$, а вклады ${}^{22}S_2^e(b)$, ${}^{02}S_2^e(b)$, ${}^{20}S_2^p(b)$ зависят от величин $(\alpha_i - \alpha_i^{zz})$, $(\alpha_f - \alpha_f^{zz})$ и $(\alpha_i^{xx} - \alpha_i^{yy})$, $(\alpha_f^{xx} - \alpha_f^{yy})$, где d_i , d_f

– дипольные моменты начального и конечного состояний; α_i, α_f – соответствующие средние поляризуемости и $\alpha_i^{zz}, \alpha_i^{xx}, \alpha_i^{yy}, \alpha_f^{zz}, \alpha_f^{xx}, \alpha_f^{yy}$ – компоненты тензора поляризуемости поглощающей молекулы.

В [16] было показано, что колебательная зависимость коэффициентов сдвига линий водяного пара объясняется колебательной зависимостью изотропной части межмолекулярного потенциала. При этом сдвиг определяется двумя основными вкладками: электростатического потенциала – диполь-квадрупольное взаимодействие – (${}^{12}S_2^e(b)$ в формуле (14)) и поляризационного ($S_1(b)$).

В отличие от молекулы воды озон имеет в три раза меньший дипольный момент (0,53 Д и большую поляризуемость (2,8 Å³ для O₃ по сравнению с 1,4 Å³ для H₂O). Поэтому следует ожидать, что столкновениям O₃ – N₂ или O₂ соответствует большой вклад поляризационной части межмолекулярного потенциала во втором порядке функции прерывания, то есть вклады ${}^{22}S_2^p(b), {}^{02}S_2^p(b), {}^{20}S_2^p(b)$ должны быть значительными. Поэтому при расчете кроме основных электростатических членов, соответствующих дипольным и квадрупольным взаимодействиям, учитывались также взаимодействия типа диполь–наведенный диполь. Формулы, позволяющие рассчитать вклады поляризационного потенциала в $S_2(b)$, приведены в [18], необходимые для вычисления сдвигов резонансные функции Ig_1, Ig_2 были определены ранее в [19].

Параметры, использованные для расчета, представлены в табл. 1. Вычисления проведены для температуры 297 К. Зависимостью среднего дипольного момента от колебательного состояния пренебрегалось, так как было обнаружено, что соответствующие вклады малы. По этой же причине мы пренебрегли влиянием внутримолекулярных взаимодействий на силы линий дипольных переходов. Для расчета уровней энергии и волновых функций использовалась только <диагональная> часть эффективного вращательного гамильтониана – без учета случайных резонансов Кориолиса и Дарлинг–Деннисона, поскольку непосредственным расчетом было обнаружено, что пренебрежение резонансными поправками к уровням энергии не вносит большой ошибки в расчет полуширин и сдвигов линий. Вращательные и центробежные постоянные основного и возбужденного колебательных состояний брались из [1, 20].

Т а б л и ц а 1

Молекулярные и спектроскопические постоянные, используемые в расчете			
Параметр	Значение		
	O ₃	N ₂	O ₂
Дипольный момент, Д	–0,532	–	–
Квадрупольный момент, ДÅ	Θ_{xx} –1,4	1,4	0,4
	Θ_{yy} –0,7		
	Θ_{zz} 2,1		
Потенциал ионизации, 10 ^{–11} эрг	2,126	2,486	2,003
Поляризуемость, Å ³	α_i 2,8	1,76	1,59
	α_i^{xx} 2,0		
	α_i^{yy} 1,8		
	α_i^{zz} 4,6		
	α_f 2,890	(101)	
	α_f^{zz} 5,142	(101)	
	α_f 2,845	(200)	
	α_f^{zz} 5,004	(200)	
	α_f 2,875	(002)	
	α_f^{zz} 4,680	(002)	
Вращательные постоянные, см ^{–1}	из [1, 18]	1,998	1,4456
Статистический вес			
четных уровней	1	2	1
нечетных уровней	0	1	0

Наибольшую трудность представило определение компонент тензора поляризуемости озона, отвечающих за индукционное и дисперсионное взаимодействия. Компоненты тензора для нижнего колебательного состояния измерены в [21] и рассчитаны в [22], где приведены также первые производные от поляризуемости по нормальным координатам. Однако этих данных недостаточно для расчета поляризуемости в возбужденных состояниях, поэтому параметры α_f и α_f^{zz} (поляризуемость для верхнего колебательного состояния и zz – компонента тензора поляризуемости) находились подгонкой по методу наименьших квадратов к измеренным значениям сдвигов линий давлением азота. Поскольку разность между xx - и yy - компонентами тензора поляризуемости озона мала, то $(\alpha_f^{xx} - \alpha_f^{yy})$ бралось таким же, как и для основного колебательного состояния. Определенные таким способом значения параметров использовались далее для расчета сдвигов линий давлением кислорода, что позволило проверить найденные параметры. Величины α_f и α_f^{zz} приведены в табл. 1. Отметим, что они мало меняются по сравнению с соответствующими значениями для основного состояния (менее чем на 10 %), что согласуется с оценками колебательной зависимости средних значений молекулярных параметров, принятыми в теории колебательно-вращательных спектров.

Анализ результатов

Рассчитанные и экспериментальные значения сдвигов линий трех колебательных полос озона (J' от 2 до 43) представлены в табл. 2–5. В первой и второй графах таблиц приведены квантовые числа J , K_a , K_c для верхнего и нижнего вращательных подуровней соответственно, далее – вклады различных слагаемых функции $S_2(b)$ в сдвиг, вклад функции $S_1(b)$, полный сдвиг линии, его измеренное значение. В пятой графе таблиц приведен суммарный вклад трех последних слагаемых формулы (4). В последней графе табл. 2 приведен рассчитанный показатель температурной зависимости коэффициента сдвига.

Измерения сдвигов линий полос $2\nu_1$ и $2\nu_3$ показывают, что для первой полосы коэффициенты сдвига в целом меньше, а для второй полосы больше, чем для полосы $\nu_1 + \nu_3$, причем особенно сильное различие наблюдается между линиями полос $2\nu_1$ и $2\nu_3$ с близкими значениями квантовых чисел. При этом наибольшее измеренное значение коэффициента сдвига полосы $2\nu_1$ составляет $-3,4$ мК/атм, а для полосы $2\nu_3$ наименьшее значение сдвига $-4,8$ мК/атм. Можно также отметить отчетливо выраженную зависимость от вращательного квантового числа J' – сдвиг увеличивается при его возрастании, что согласуется с выводами [7], полученными при анализе полосы $\nu_1 + \nu_3$. Таким образом, необходимо отметить сильный колебательный эффект для коэффициентов сдвига линий озона и его зависимость от вращательных квантовых чисел.

Сравнение результатов с экспериментальными данными показывает их вполне удовлетворительное согласие. Стандартное отклонение составляет $1,2 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$, статистика отклонений $\Delta = |\delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}|$ имеет следующий вид:

		$\Delta \leq 0,0005$	51 % всех линий
0,0005	<	$\Delta \leq 0,0010$	34,9 %
0,0010	<	$\Delta \leq 0,0015$	9,3 %
0,0015	<	$\Delta \leq 0,0020$	2,3 %
0,0020	<	Δ	2,3 %.

Таким образом, более чем для 80% всех линий различие между расчетом и экспериментом не превышает $0,001$ см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$.

Из данных табл. 2–5 следует, что электростатические взаимодействия вносят пренебрежимо малый вклад в сдвиг линий озона. В основном, сдвиг линий формируется индукционным и дисперсионным взаимодействиями, причем вклад этих взаимодействий во второй порядок функции прерывания положительный, а в первый – отрицательный. Таким образом происходит определенная компенсация вкладов, так что в целом коэффициенты сдвига давлением азота небольшие.

Таблица 2

Коэффициенты сдвига линий O_3 давлением N_2 (мК/атм) полосы $\nu_1 + \nu_3$

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	S_2			S_1	Сдвиг		n
						dq	qq	pol		расч.	эксп.	
42	2	41	43	2	42	0,002	0,006	0,831	-4,122	-3,28	-4,2	0,78
38	5	34	39	5	35	-0,003	-0,010	1,914	-5,149	-3,25	-4,0	0,94
37	4	33	38	4	34	-0,034	-0,005	2,799	-5,430	-2,60	-4,0	1,10
34	6	29	35	6	30	-0,020	0,004	2,377	-5,737	-3,37	-3,6	1,10
32	5	28	33	5	29	0,002	-0,004	2,486	-5,404	-2,92	-2,8	1,06
31	6	25	32	6	26	-0,018	0,000	2,503	-5,755	-3,27	-2,4	1,10
31	5	26	32	5	27	0,016	0,002	2,749	-5,574	-2,80	-2,6	1,12
31	1	30	32	1	31	0,006	0,010	1,196	-4,070	-2,85	-3,8	0,83
30	5	26	31	5	27	0,008	-0,002	2,566	-5,443	-2,86	-3,3	1,09
31	0	31	32	0	32	0,006	0,004	0,370	-3,908	-3,52	-4,4	0,74
30	1	30	31	1	31	0,005	0,004	0,424	-3,942	-3,50	-4,1	0,74
28	6	23	29	6	24	-0,014	0,000	2,619	-5,742	-3,14	-3,3	1,10
29	0	29	30	0	30	0,008	0,006	0,406	-3,903	-3,48	-3,2	0,75
27	6	21	28	6	22	-0,011	-0,001	2,633	-5,728	-3,11	-2,0	1,10
28	2	27	29	2	28	-0,001	0,004	1,298	-4,191	-2,89	-3,5	0,88
28	1	28	29	1	29	0,006	0,005	0,475	-3,946	-3,46	-3,1	0,76
27	1	26	28	1	27	-0,005	0,006	1,379	-4,040	-2,66	-3,7	0,87
27	0	27	28	0	28	0,008	0,009	0,448	-3,894	-3,43	-3,3	0,75
25	5	20	26	5	21	-0,015	0,005	2,589	-5,460	-2,88	-3,0	1,15
25	3	22	26	3	23	0,009	-0,005	2,779	-4,956	-2,17	-2,9	1,08
24	6	19	25	6	20	-0,006	0,004	2,644	-5,647	-3,01	-2,2	1,10
25	1	24	26	1	25	-0,011	0,001	1,455	-4,028	-2,58	-2,4	0,90
24	5	20	25	5	21	-0,016	0,005	2,653	-5,439	-2,80	-3,0	1,13
24	4	21	25	4	22	-0,006	-0,006	2,371	-4,982	-2,62	-2,8	1,05
23	6	17	24	6	18	-0,005	0,004	2,628	-5,604	-2,98	-2,4	1,11
22	8	15	23	8	16	-0,001	-0,009	2,325	-5,555	-3,24	-3,2	1,04
23	5	18	24	5	19	-0,013	0,004	2,645	-5,417	-2,78	-2,8	1,13
22	7	16	23	7	17	-0,002	-0,002	2,441	-5,574	-3,14	-2,8	1,07
23	4	19	24	4	20	0,001	0,003	2,787	-5,174	-2,38	-2,9	1,13
22	5	18	23	5	19	-0,012	0,004	2,675	-5,393	-2,73	-3,2	1,12
21	7	14	22	7	15	-0,002	-0,002	2,389	-5,487	-3,10	-2,5	1,06
35	20	15	35	20	16	-0,005	0,002	2,161	-6,296	-4,14	-2,8	0,98
23	0	23	24	0	24	0,012	0,011	0,550	-3,847	-3,27	-3,1	0,79
20	8	13	21	8	14	-0,001	-0,008	2,221	-5,356	-3,14	-1,5	1,02
20	7	14	21	7	15	-0,001	-0,001	2,331	-5,392	-3,06	-2,8	1,05
19	7	12	20	7	13	0,000	-0,001	2,272	-5,294	-3,02	-2,4	1,04
14	3	12	15	3	13	-0,019	-0,005	2,161	-4,382	-2,25	-2,1	1,01
10	4	7	11	4	8	-0,007	0,015	2,093	-4,379	-2,28	-1,8	0,99
8	4	5	9	4	6	-0,005	-0,014	1,888	-4,148	-2,25	-1,6	0,94
3	2	1	2	2	0	0,002	0,023	0,906	-3,322	-2,39	0,6	0,81
27	0	27	26	0	26	0,008	0,009	0,448	-3,894	-3,43	-3,6	0,75
37	6	31	36	6	30	0,006	0,003	2,505	-5,772	-3,26	-2,6	1,09
37	2	35	36	2	34	0,012	0,003	1,789	-4,540	-2,74	-3,2	1,03

Примечание. 1мК = 0,001 см⁻¹.

В табл. 3 представлены коэффициенты сдвига давлением кислорода линий полосы $\nu_1 + \nu_3$. Рассчитанные значения удовлетворительно согласуются с результатами измерений. Как уже отмечалось, при расчете сдвигов $O_3 - O_2$ использовались найденные по сдвигам линий $O_3 - N_2$ параметры α_f и α_{fz} , поэтому представленные в табл. 3 данные можно рассматривать как предсказание. Хорошее согласие с экспериментом в данном случае подтверждает правильность метода расчета. Статистика отклонений для $O_3 - O_2$ имеет следующий вид:

	<	$\Delta \leq 0,0005$	58,1 % всех линий
0,0005	<	$\Delta \leq 0,0010$	30,2 %
0,0010	<	$\Delta \leq 0,0015$	7,1 %
0,0015	<	$\Delta \leq 0,0020$	0,0 %
0,0020	<	Δ	4,6 % .

Таблица 3

Коэффициенты сдвига линий O₃ давлением O₂ (мК/атм) полосы ν₁ + ν₃

J	K' _a	K' _c	J''	K'' _a	K'' _c	S ₂			S ₁	Сдвиг	
						dq	qq	pol		расч.	эсп.
42	2	41	43	2	42	0	0	0,93	-5,48	-4,54	-5,3
38	5	34	39	5	35	-0,001	-0,001	2,61	-7,30	-4,69	-4,8
37	4	33	38	4	34	0,004	0	4,23	-7,96	-3,73	-4,4
34	6	29	35	6	30	-0,002	0	3,95	-8,66	-4,71	-4,9
32	5	28	33	5	29	0	-0,001	3,61	-7,83	-4,22	-4,3
31	6	25	32	6	26	-0,002	0	4,15	-8,68	-4,53	-4,3
31	5	26	32	5	27	0,001	0	4,24	-8,24	-3,99	-3,7
31	1	30	32	1	31	0	0,001	1,34	-5,41	-4,06	-4,5
30	5	26	31	5	27	0	0	3,75	-7,91	-4,15	-4,3
31	0	31	32	0	32	0,001	0	0,41	-5,18	-4,76	-4,7
30	1	30	31	1	31	0	0	0,48	-5,24	-4,76	-4,5
28	6	23	29	6	24	-0,002	-0,001	4,26	-8,63	-4,37	-3,9
29	0	29	30	0	30	0,001	0,001	0,45	-5,17	-4,72	-4,7
27	6	21	28	6	22	-0,001	-0,002	4,25	-8,57	-4,33	-3,8
28	2	27	29	2	28	0	0	1,49	-5,61	-4,12	-4,2
28	1	28	29	1	29	0,001	0,001	0,53	-5,25	-4,71	-4,2
27	1	26	28	1	27	-0,001	-0,001	1,56	-5,38	-3,82	-4,0
27	0	27	28	0	28	0,001	0,001	0,50	-5,17	-4,66	-3,8
25	5	20	26	5	21	-0,002	0	3,80	-7,93	-4,13	-3,4
25	3	22	26	3	23	0	0	3,72	-6,99	-3,26	-3,5
24	6	19	25	6	20	-0,001	-0,001	4,05	-8,32	-4,27	-3,3
25	1	24	26	1	25	-0,001	0	1,66	-5,37	-3,72	-4,0
24	5	20	25	5	21	-0,002	0	3,85	-7,88	-4,03	-3,5
24	4	21	25	4	22	0	0	3,12	-6,98	-3,87	-4,0
23	6	17	24	6	18	-0,001	-0,001	3,93	-8,19	-4,26	-3,5
22	8	15	23	8	16	-0,001	-0,001	3,27	-7,94	-4,68	-3,3
23	5	18	24	5	19	-0,002	0	3,83	-7,84	-4,01	-3,6
22	7	16	23	7	17	0	-0,001	3,53	-8,05	-4,52	-3,6
23	4	19	24	4	20	0,001	0,001	3,81	-7,35	-3,53	-3,4
22	5	18	23	5	19	-0,002	0	3,82	-7,77	-3,95	-3,9
21	7	14	22	7	15	0	-0,001	3,38	-7,86	-4,49	-3,4
23	0	23	24	0	24	0,001	0,001	0,62	-5,12	-4,49	-4,0
20	8	13	21	8	14	-0,001	-0,002	2,98	-7,54	-4,56	-3,4
20	7	14	21	7	15	0	-0,001	3,22	-7,67	-4,45	-3,4
19	7	12	20	7	13	0	-0,002	3,07	-7,47	-4,41	-3,5
14	3	12	15	3	13	-0,002	0	2,57	-5,93	-3,37	-2,6
10	4	7	11	4	8	-0,001	0,002	2,45	-5,90	-3,45	-2,4
8	4	5	9	4	6	0	0,002	2,14	-5,52	-3,39	-2,5
3	2	1	2	2	0	0	0,003	0,96	-4,32	-3,36	-1,2
27	0	27	28	0	29	0,001	0,001	0,50	-5,17	-4,66	-3,8
37	6	31	36	6	30	0,001	-0,003	4,25	-8,77	-4,53	-3,3
37	2	35	36	2	34	0,002	-0,002	2,20	-6,20	-4,01	-3,9

Сдвиги линий при столкновениях с кислородом оказываются больше из-за возрастания вклада $S_1(b)$ при уменьшении параметра прерывания b_0 (и соответствующего уменьшения коэффициентов уширения). При этом, как и в случае сдвига линий давлением азота, вклад поляризационного потенциала $S_2(b)$ положительный.

Поляризационные взаимодействия в озоне, в отличие от молекулы воды, проявляются уже в переходах на нижние колебательные состояния, что связано с большим значением поляризуемости молекулы.

Температурная зависимость сдвигов

В последней графе табл. 2 приведены показатели температурной зависимости коэффициентов сдвига линий озона при уширении азотом, которые определялись согласно формуле

$$\delta(t) = \delta(297) (297/T)^n. \quad (5)$$

Здесь $\delta(T)$ – коэффициент сдвига при температуре T . Расчеты проведены для четырех температур (200, 230, 260 и 297 К), коэффициенты n определялись по методу наименьших квадратов. Было обнаружено, что простая формула (5) удовлетворительно описывает ход температурной зависимости – среднеквадратическая ошибка не превышала 10^{-6} см⁻¹·атм⁻¹ для всех линий. Можно видеть, что сильных вариаций в значениях n не наблюдается для линий с $J=8 \dots 43$ и показатель температурной зависимости изменяется от 0,74 до 1,15 при среднем значении 0,985. Однако необходимо отметить, что расчет проведен для одноквантовых переходов $\Delta K_a = 0$ и $\Delta K_c = 1$, для переходов другого типа показатель может быть, вообще говоря, иным. Качественно картина температурной зависимости совпадает с таковой для линий молекулы воды в коротковолновой области [23], но отличается от температурной зависимости линий нижних полос H₂O [24].

Таблица 4

Коэффициенты сдвига линий O₃ давлением N₂ (мК/атм) полосы 2ν₁

J	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	S_2			S_1	Сдвиг	
						dq	qq	pol		расч.	эксп.
25	6	20	26	7	19	0,001	0,078	1,55	-3,92	-2,29	-1,9
28	5	23	29	6	24	0,076	0,033	1,33	-3,86	-2,42	-1,7
14	7	7	15	8	8	-0,010	0,087	1,42	-3,20	-1,70	-1,8
28	4	24	29	5	25	-0,129	-0,005	0,85	-3,66	-2,95	-1,5
24	4	20	25	5	21	0,004	-0,014	1,06	-3,64	-2,59	-1,7
29	3	27	30	4	26	0,268	0,175	1,80	-3,35	-1,11	-1,2
13	3	11	14	4	10	0,063	-0,047	1,02	-3,11	-2,07	-2,8
43	1	43	44	0	44	0,001	-0,013	0,18	-2,69	-2,51	-2,5
42	0	42	43	1	43	0,001	0	0,21	-2,69	-2,48	-3,4
18	2	16	19	3	17	-0,043	-0,013	0,39	-2,93	-2,60	-2,4
32	0	32	33	1	33	0,006	0,006	0,35	-2,70	-2,34	-2,2
37	4	34	38	3	35	0,211	0,007	2,20	-3,29	-0,87	-1,7
25	1	25	26	0	26	-0,003	-0,008	0,38	-2,70	-2,33	-1,2
25	2	24	26	1	25	-0,025	-0,046	1,55	-2,80	-1,31	-2,7
17	1	17	18	0	18	-0,014	-0,030	0,84	-2,62	-1,82	-2,1
12	0	12	13	1	13	0,041	0,081	-0,19	-2,47	-2,54	-1,7
15	2	14	16	1	15	-0,044	-0,082	2,81	-2,66	0,03	-2,3

Таблица 5

Коэффициенты сдвига линий O₃ давлением N₂ (мК/атм) полосы 2ν₃

J	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	S_2			S_1	Сдвиг	
						dq	qq	pol		расч.	эксп.
8	8	0	9	9	1	-0,027	-0,264	1,84	-5,46	-3,91	-4,8
21	8	14	21	9	13	-0,029	-0,113	0,12	-6,33	-6,35	-7,0
26	6	20	26	7	19	-0,015	-0,087	0,56	-6,66	-6,20	-6,2
18	6	12	18	7	11	-0,001	-0,088	0,28	-6,06	-5,87	-5,2

Обсуждение

В целом проведенные расчеты и сравнение с экспериментом показывают, что простой метод АТК приемлем, по крайней мере, для оценок сдвигов колебательно-вращательных линий молекулы озона. Оказалось, что сдвиг линий формируется близкодействующими поляризационными членами потенциальной функции, а влияние диполь-квадрупольного потенциала незначительно. В то же время, как показывают литературные данные и наши расчеты, вклады электро-статических взаимодействий в коэффициенты уширения оказываются весьма значительными.

Известно, что колебательные эффекты в уширении линий озона давлением азота, кислорода и воздуха невелики [25]. Результаты измерений сдвигов линий трех полос, представленные в таблицах, показывают, в свою очередь, сильную колебательную зависимость коэффициентов сдвига. Для достижения согласия между вычисленными и измеренными коэффи-

циентами сдвига также оказалось необходимым учесть колебательную зависимость отдельных компонент тензора поляризуемости озона и использовать подгонку для определения поляризуемости в возбужденных колебательных состояниях. Можно отметить, что подгонка параметров межмолекулярного потенциала (а именно, его близкодействующей части – атом-атомного потенциала) оказалась необходимой и для вычисления коэффициентов уширения давлением азота и кислорода, поскольку параметры близкодействующей части потенциала неизвестны [25].

Таким образом, можно сделать вывод, что имеется определенное различие в физических механизмах, определяющих величины сдвига и ширины линий озона, что должно быть учтено при создании базы данных по сдвигам линий и сравнении рассчитанных и измеренных значений.

1. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Malathy Devi V. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 124. P. 209–217.
2. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 134. P. 106–112.
3. Pickett M.M., Cohen E.A., Bown L.R. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 128. P. 151–171.
4. Smith M.A.H., Rinsland C.P., Malathy Devi V. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 139. P. 171–181.
5. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Smith M.A.H. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 141. P. 134–144.
6. Smith M.A.H., Rinsland C.P., Malathy Devi V. et al. // J. Opt. Soc. Am. 1988. V. B5. P. 585–592.
7. Barbe A., Bouazza S., Plateaux J.J. // Appl. Opt. 1991. V. 30. P. 2431–2436.
8. Barbe A., Bouazza S., Plateaux J.J. // Tenth All-Union Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Leonid N. Sinitsa, Editor, Proc., SPIE 1811, P. 83, (1992), Washington, USA.
9. Быков А., Лаврентьева Н., Синица Л. et al. // Proceedings of International Radiation Symposium (IRS), 1992, Tallin, Estonia.
10. Plateaux J.J., Barbe A., Delahaique A. // Spectrochim. Acta. 1993. (в печати).
11. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 647.
12. Tsao C.J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41–91.
13. Boulet C., Robert D., Galatry L. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5302–5314.
14. Buffa G., Tarrini O. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101. P. 271–277.
15. Buffa G., Tarrini O. // Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 1800–1805.
16. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 1. С. 40–45.
17. Гроссман Б.Е., Броуэлл Е.В., Быков А.Д. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 7. С. 675–690.
18. Leavitt R.P. // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 73. P. 5432–5450.
19. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Синица Л.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 907–917.
20. Rinsland C.P., Smith M.A.H., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 130. P. 204–212.
21. Mack K., Muentner J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 5278–5283.
22. Слепухин А.Ю., Удовеня В.А., Костюченко Л.С. // Известия вузов. Физика. 1991. деп. ВИНТИ N 2182–В 91.
23. Grossman B.E., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562–595.
24. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Синица Л.Н., Стройнова В.Н. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 5. С. 31–36.
25. Rosenmann L., Camy-Peyret C., Flaud J.-M. et al. // 12-th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, 1991.

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск
Лаборатория молекулярной и атмосферной спектроскопии,
Университет Шампань–Арденн, Реймс, Франция

Поступила в редакцию
18 декабря 1992 г.

A. Barbe, S. Bouazza, J.J. Plateaux, A.D. Bykov, N.N. Lavrentjeva, L.N. Sinitsa. **Lineshift of $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ and $2\nu_3$ bands of ozone by N_2 and O_2 pressure.**

Lineshift of $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ and $2\nu_3$ bands of ozone by N_2 and O_2 pressure are discussed. The measurements have been carried out using a Fourier spectrometer of Reims university and a White type absorption cell with the optical length of 816 cm. Spectral resolution of measurements was 0.002 cm^{-1} , and the accuracy of the shift coefficient measurements was about $0.001 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Calculations have been done using the Anderson method. Components of the polarizability tensor for the vibrational states (101), (200) and (002) of O_3 were determined by the least squares fitting using data on shifts of some lines of a band. Temperature dependence of the shift coefficient has also been studied. Good agreement between the experimental and calculational data clearly demonstrates usefulness of the Anderson method in application to calculations of line shifts in the spectrum of ozone molecule.