

Б.Э. Гроссман, Э.В. Броуэлл, А.Д. Быков, В.А. Капитанов, Е.А. Коротченко,
В.В. Лазарев, Ю.Н. Пономарев, Л.Н. Саница, В.Н. Стройнова, Б.А. Тихомиров.

ИССЛЕДОВАНИЕ СДВИГОВ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ H_2O В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА ДАВЛЕНИЕМ ВОЗДУХА

Представлены результаты измерений и расчетов коэффициентов сдвига 170 линий поглощения H_2O в пяти колебательно-вращательных полосах. Измерения проведены на высокочувствительных лазерных спектрометрах с разрешением не хуже $0,01 \text{ см}^{-1}$, расчеты выполнены на основе метода Андерсона—Цао—Карната—Фроста (АЦКФ). Получено хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими значениями коэффициентов сдвига линий H_2O давлением N_2 , O_2 и воздуха.

Исследования уширения и сдвига линий поглощения водяного пара воздухом являются актуальными для решения задач дистанционного зондирования полей влажности по методу дифференциального поглощения [1] или определения энергетических потерь узкополосного оптического излучения при распространении по неоднородным трассам [2]. В частности, учет сдвига линии поглощения H_2O , по которой ведется настройка лазерной частоты в методе дифференциального поглощения, может приводить к систематическим погрешностям при восстановлении концентрации водяного пара на высотах 15–20 км от 30 до 100% [1]. Количественные данные о коэффициентах сдвига и уширения спектральных линий позволяют также получать информацию о характеристиках межмолекулярных взаимодействий в газах, динамике столкновений, определять поляризуемость молекул в возбужденных колебательных состояниях [3].

В настоящей статье приводятся результаты измерений сдвигов линий поглощения H_2O давлением воздуха (или его основных компонентов N_2 и O_2) и соответствующие результаты теоретических расчетов для видимого диапазона спектра. Именно в этом диапазоне в настоящее время создаются лидеры дифференциального поглощения для зондирования распределения концентрации H_2O в атмосфере на основе перестраиваемых по частоте импульсных твердотельных лазеров.

Экспериментальная техника и результаты

Приведенные в настоящей статье экспериментальные данные по сдвигам центров линий поглощения H_2O в видимой области спектра давлением воздуха и его основных компонентов N_2 и O_2 получены на трех различных лазерных спектрометрах высокого разрешения [3–8]. Границы исследованных спектральных диапазонов, значения спектрального разрешения и полосы, которым принадлежат исследованные линии H_2O , приведены в табл. 1. Там же даны результаты измерений на спектрометрах ИК-диапазона, использованные при расчете сдвигов центров линий составных полос и обертонов для увеличения точности расчетов.

Отличительной особенностью наших измерений является то, что все они выполнены по двухканальной методике. В лазерном спектрофотометре [5–6] используются две зеркальные кюветы Уайта с длиной трассы до 120 м, а в оптико-акустических спектрометрах [3–4, 7–8] измерения ведутся одновременно в двух оптико-акустических ячейках с различными давлениями газовой смеси в каждой из них. Максимальное значение чувствительности, которое позволяет исследовать очень слабые линии с коэффициентом поглощения в максимуме до $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, реализовано в спектрометре с лазером на красителе при помещении оптико-акустических ячеек внутрь резонатора лазера и регистрации производной сигнала, снимаемого с микрофонов [7–8]. Используемые методики измерений и обработки результатов детально описаны в [2–8]. В итоге экспериментальных исследований для спектральных диапазонов 13000–14000, 14395–14400 и 16100–17540 см^{-1} получены количественные данные по сдвигам более чем 180 слабых линий поглощения H_2O в полосах (103), (301), (221), (401), (202) с разрешением от 0,01 до 0,0001 см^{-1} при использовании в качестве посторонних газов воздуха, N_2 , O_2 , ряда инертных и других газов.

Теоретический анализ

Теоретические расчеты зарегистрированных в описанных выше экспериментах сдвигов линий поглощения H_2O давлением азота, кислорода и воздуха были проведены по методу Андерсона—Цао—Карната—Фроста (АЦКФ) [15–17].

Известно [5, 6, 14, 18–19], что колебательная зависимость коэффициентов уширения линий поглощения H_2O для большинства полос слаба, и только для полос типа ν_2 вариации коэффициента

уширения при переходе от полосы к полосе могут быть свыше 10% [20]. Вследствие этого значения полуширин линий, рассчитанные для вращательного спектра, могут быть использованы для соответствующих колебательно-вращательных линий. В то же время колебательное возбуждение сильно влияет на коэффициенты сдвига и может изменить не только его величину, но и знак [21]. Поэтому расчеты сдвигов линий в колебательных полосах должны проводиться для каждой полосы отдельно. Очевидно, что применение «сложных» методов расчета, например, метода Робера — Бонэми [22 — 23], использующего численное интегрирование по прицельному расстоянию и учитывающего отталкивательную часть межмолекулярного потенциала, искривление траектории при столкновении связано со значительными трудностями. В то же время детальный анализ результатов [22 — 23] показывает, что «простой» метод АЦКФ для большей части линий колебательно-вращательных полос H_2O дает правильные результаты. Исключения составляют линии с большими значениями квантового числа углового момента, которые в ближней ИК- и видимой области слабы и в спектре обычно не проявляются.

Таблица 1

Характеристики лазерных спектрометров для исследования уширения и сдвига линий поглощения H_2O давлением посторонних газов и объем полученной экспериментальной информации

Тип лазерного спектрометра	Спектральный диапазон, спектральное разрешение, исследованные колебательные полосы	Уширяющие газы	Количество линий, для которых измерены сдвиги	Библиография
Двухканальный оптико-акустический спектрометр с лазером на рубине	14395—14400 cm^{-1} 0,01 cm^{-1} (103)	воздух, N_2 , O_2 , CO_2 , He, Ne, Ar, Kr, Xe, $CH_3-CO-CH_3$	3	[3, 4]
Двухканальный оптико-акустический спектрометр с лазером на красителе	13700—14000 cm^{-1} 0,001 cm^{-1} (301), (202)	воздух	12	[9]
Двухканальный лазерный спектрофотометр с кольцевым лазером на красителе	13000—14000 cm^{-1} 0,0001 cm^{-1} (221), (301), (202)	воздух, N_2 , O_2 , H_2O , Ar	≈ 150 , в т. ч. 119 (возд.)	[5, 6]
Двухканальный оптико-акустический внутрирезонаторный спектрометр с лазером на красителе	16100—17540 cm^{-1} 0,001 cm^{-1} (401)	воздух, $CH_3-CO-CH_3$	10	[7, 8]
Лазерный спектрофотометр с кольцевым лазером на стекле с неодимом	9240—9250 cm^{-1} 0,0001 cm^{-1} (012)	воздух, N_2 , O_2	6	[1]
Двухканальный лазерный спектрофотометр с диодным лазером	1867—1870 cm^{-1} 0,008 cm^{-1} (010)	N_2 , O_2 , CO, NO, SO_2	3	[10]
Лазерный спектрофотометр с диодным лазером	1360—1440 cm^{-1} 0,001 cm^{-1} (010)	N_2 , CO, He, Ne, Ar, Kr, Xe	4	[11]
Лазерный спектрофотометр с диодным лазером	1946—1979 cm^{-1} 0,0012 cm^{-1} (010)	воздух, N_2	9	[12, 13]

Необходимая для правильного расчета коэффициентов сдвига линий модификация метода АЦКФ описана в [21]. Колебательное возбуждение приводит к росту вклада от изотропной части поляризационного потенциала в сдвиг линии, который сильно зависит от изменения поляризуемости молекулы H_2O , определяющий, в свою очередь, значение дисперсионной константы C_6 в межмолекулярном потенциале. Значение поляризуемости молекулы H_2O в возбужденном колебательном состоянии определяется путем подгонки к измеренному значению сдвига одной или нескольких линий при уширении воздухом. Сдвиг других линий данной полосы, а также сдвиг линий этой полосы давлением других газов рассчитываются с найденным значением поляризуемости. Существенным для определения точности и проверки правильности метода является сравнение расчетных данных с экспериментальными, полученными для различных спектральных интервалов и смесей H_2O с различными газами.

В связи с этим в настоящей статье использованы не только данные, полученные авторами, но и результаты измерений сдвигов линий в полосе ν_2 лазерными спектрометрами ИК-диапазона [10–13] и [9]. Такое сравнение позволяет проверить предсказательную способность метода АЦКФ и выявить линии, для которых отталкивательная часть потенциала дает значительный вклад в коэффициент сдвига.

Применение метода АЦКФ для расчета сдвигов линий H_2O в колебательных полосах

В методе АЦКФ полуширина γ_{if} и сдвиг центра δ_{if} для перехода $i \rightarrow f$ (i, f – наборы квантовых чисел начального и конечного состояний) определяются соотношениями

$$\gamma_{if} - i\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_j \rho(j) \int_0^\infty dv v F(v) \left[\int_{b_c(j)}^\infty db b S_{if}(j, b, v) + b_c^2(j)/2 \right], \quad (1)$$

где n – концентрация молекул буферного газа; c – скорость света; $\rho(j)$ – заселенность уровня j молекул буферного газа; v – относительная скорость сталкивающихся частиц; $F(v)$ – функция распределения Максвелла; b – прицельное расстояние. Комплексная функция прерывания $S_{if}(j, b, v)$ определяет вклад данного типа столкновений (тип столкновения характеризуется j, b, v) в уширение и сдвиг линии, причем в методе АЦКФ функция прерывания представляется в виде суммы членов первого и второго порядков разложения по межмолекулярному потенциалу

$$S_{if}(j, b, v) = S_{if}^{(1)}(j, b, v) + S_{if}^{(2)}(j, b, v). \quad (2)$$

Действительная часть функции прерывания определяет полуширину, мнимая – сдвиг. Параметр прерывания $b_0(j)$ находится из решения уравнения прерывания

$$\text{Re } S_{if}(j, b_0, v) = 1. \quad (3)$$

Для вычисления интеграла по прицельному расстоянию в (1) используется меньшая из величин $b_0(j)$ и b_{\min}

$$b_c(j) = \min\{b_0(j), b_{\min}\}, \quad (4)$$

где b_{\min} – радиус «твердой сферы», связанный с влиянием сил отталкивания.

Метод АЦКФ дает хорошие результаты при расчетах полуширин линий H_2O давлением полярных молекул или молекул, обладающих большим квадрупольным моментом [22–23]. В [24] было показано, что метод дает правильный результат для сдвигов линий вращательного спектра. Применение метода АЦКФ для расчетов сдвигов линий поглощения водяного пара в колебательных полосах рассмотрено ранее в [21, 25], где было показано, что метод дает правильные результаты, если дополнительно учитываются более точно внутримолекулярные взаимодействия, а также вклад поляризационной части потенциала. В случае уширения давлением азота, кислорода при учете диполь-квадрупольного, индукционного и дисперсионного взаимодействий функция прерывания (2) представляется в виде

$$S_{if}^{(1)}(j, b, v) = -i \frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \langle V_j | \alpha_z | V_j \rangle \left\{ \langle V_i | \mu^2 | V_i \rangle - \langle V_f | \mu^2 | V_f \rangle \right\} + \frac{3}{2} \frac{\epsilon \epsilon_2}{\epsilon + \epsilon_2} \left[\langle V_i | \alpha | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha | V_f \rangle \right]; \quad (5)$$

$$S_{if}^{(2)}(j, b, v) = \frac{4}{45\hbar^2 v^2 b^6} \sum_{j'} Q(jj'|2) \left\{ \sum_{i'} D(ii'|1) \varphi_{12}(k_{ii'jj'}) + \sum_{f'} D(ff'|1) \varphi_{12}^*(k_{ff'jj'}) \right\}. \quad (6)$$

В (5) и (6) α, μ, ϵ – поляризуемость, дипольный момент и потенциал ионизации молекулы H_2O ; α_2, ϵ_2 – поляризуемость и потенциал ионизации уширяющей молекулы. Величины $D(ii'|1), D(ff'|1)$ являются квадратами приведенных матричных элементов дипольного момента H_2O , поделенных на $2J_i \pm 1$ (или $2J_f + 1$). Аналогично $Q(jj'|2)$ представляет собой поделенный на $2J_2 + 1$ квадрат приведенного матричного элемента квадрупольного момента уширяющей молекулы. Функция неадиабатичности для диполь-квадрупольного взаимодействия записывается в виде

$$\varphi_{12}(k) = f_{12}(k) + ig_{12}(k), \quad (7)$$

где

$$k_{ii'jj'} = \frac{2\pi cb}{v} (E_i - E_{i'} + E_j - E_{j'}) = \frac{2\pi cb}{v} (\omega_{ii'} + \omega_{jj'}) \quad (8)$$

и $E_i, E_{i'}$ — уровни энергии молекулы H_2O ; $E_j, E_{j'}$ — уровни энергии уширяющей молекулы. Параметры $k_{ff'jj'}$ определяются аналогично (8). Функции $f_{12}(k)$ и $g_{12}(k)$ приведены в [16–17]. При расчете сдвига центра линии необходимо учесть различие в молекулярных параметрах начального и конечного колебательных состояний: в поляризуемости $\langle V_f | \alpha | V_i \rangle$, дипольном моменте $\langle V_f | \mu^2 | V_f \rangle$, силе линии вращательного перехода $D(ff' | 1)$ и частоте $\omega_{ff'}$.

Для линий чисто вращательного спектра $V_i = V_f, S_{if}^{(1)}(j, b, v)$ не дает вклада, и сдвиг линии определяется только мнимой частью $S_{if}^{(2)}(j, b, v)$. Эффект колебательного возбуждения проявляется как в первом, так и во втором слагаемом в (2), причем изменение изотропной части дисперсионного взаимодействия определяет отрицательный знак сдвига линий в ближней ИК- и видимой областях спектра [21]. При увеличении разности $\langle V_i | \alpha | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha | V_f \rangle$ в правой части равенства (5) увеличивается вклад от $S_{if}^{(1)}(j, b, v)$ в сдвиг, что влияет также и на характер температурной зависимости сдвига [25]. При расчетах сдвигов линий H_2O весьма существенными оказываются также изменения дипольного момента, вращательных, центробежных постоянных молекулы H_2O при колебательном возбуждении.

Расчеты коэффициентов сдвига линий водяного пара в полосах (301), (221), (202), (103), (401)

Для расчетов коэффициентов уширения и сдвига линий в указанных полосах необходимо определить значения энергии и волновые функции колебательно-вращательных состояний, дипольные моменты и поляризуемости основного и возбужденных состояний молекулы H_2O . Для состояния (000) уровни энергии, вращательные и центробежные постоянные, дипольный момент и поляризуемость хорошо известны. Колебательно-вращательные уровни энергии для состояний (301), (221), (202), (103) приведены в [26], а для (401) — в [27]. Колебательно-вращательные волновые функции и дипольные моменты для указанных состояний ранее не определялись и были рассчитаны нами. Для оценки вращательных и центробежных постоянных использовались уровни энергии с $J \leq 4$ [26–27], эффективный вращательный гамильтониан Уотсона и решалась обратная спектроскопическая задача без учета случайных резонансов Кориолиса, Ферми и Дарлинг-Деннисона. Такой способ позволяет оценить вращательные A, B, C и центробежную Δ_k постоянные и учесть тем самым Δ_k -эффект при расчете полуширин и сдвигов линий в полосе. Значения спектроскопических постоянных приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вращательные, центробежные постоянные некоторых колебательных состояний H_2O

Параметр	221	202	301	103
E_v	13652,656	13828,272	13830,938	14318,813
A	31,2880	24,6525	24,6482	24,115
B	14,3505	13,8030	13,7389	13,942
C	8,5066	8,6570	8,6226	8,648
$\Delta_k \cdot 10^2$	8,14	1,8	0,86	6,26
$-\Delta_{jk} \cdot 10^2$	0,47	1,71	0,46	3,18
$\Delta_j \cdot 10^3$	1,72	4,75	1,24	1,24
$\delta_k \cdot 10^3$	4,78	14,24	1,3	1,3
$\delta_j \cdot 10^4$	7,2	5,1	5,1	5,1
$H_k \cdot 10^4$	14,18	1,2	1,2	1,2
$-H_{kj} \cdot 10^5$	—	—	1,4	1,4
$-L_k \cdot 10^7$	39,8	—	6,5	6,5
$P_k \cdot 10^9$	—	—	2,4	2,4

Средние дипольные моменты $\langle V | \mu^2 | V \rangle, \langle V | \mu | V \rangle$ рассчитывались по формулам, приведенным в [28]. Необходимые для расчета первые и вторые производные дипольного момента по нормальным координатам и ангармонические постоянные брались из [29]. При расчете матричных элементов ди-

польного момента учитывались резонансы Ферми и Дарлинг-Деннисона, коэффициенты смешивания при резонансе определялись согласно [30]. Для расчета сил линий дипольных переходов $D(ii|1)$, $D(ff|1)$ использовался преобразованный оператор дипольного момента и его параметры из [29]. При расчете вероятностей переходов $D(ff|1)$ в верхнем колебательном состоянии использовался рассчитанный средний дипольный момент.

Таблица 3

Молекулярные постоянные N_2 и O_2

Параметр	N_2	O_2
Квадрупольный момент (DA°)	3,0	0,7
Поляризуемость (10^{-25} см ³)	17,6	15,9
Потенциал ионизации (10^{-11} эрг)	2,486	2,003
B_0 (см ⁻¹)	1,998	1,4456
D_0 (10^{-6} см ⁻¹)	5,76	4,84
b_{min} (A°)	3,5	2,645
Ядерный статистический вес уровней:		
четных	2	1
нечетных	1	0

Поляризуемость молекулы H_2O в возбужденных колебательных состояниях определялась путем подгонки рассчитанного значения сдвига к измеренному для одной или нескольких линий при уширении воздухом. Эти линии отмечены в таблицах сравнения данных расчета и эксперимента звездочкой. Для всех других линий данной полосы, а также других уширяющих газов сдвиг рассчитывался с определенным таким образом значением поляризуемости. Молекулярные постоянные и характеристики азота и кислорода, необходимые для проведения расчетов, получены из анализа литературных данных и приведены в табл. 3.

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными

Сравнение вычисленных и измеренных значений коэффициентов сдвига представлено в табл. 4–8. В первых двух графах каждой таблицы приведены квантовые числа, затем частота перехода, далее коэффициенты сдвига воздухом, азотом и кислородом. В графах 4–7 для каждой линии приведены в первой строке – результаты измерений, во второй – расчетов. Сдвиг центра линии давлением воздуха определялся по формуле

$$\delta_{\text{возд}} = 0,79\delta_{N_2} + 0,21\delta_{O_2} . \quad (9)$$

Результаты расчетов коэффициентов сдвига удовлетворительно согласуются с результатами измерений; для всех линий, за исключением линии $4_{14} \rightarrow 3_{31}$ полосы $2\nu_1+2\nu_2+\nu_3$, совпадает знак сдвига. Для 84,5% всех линий расчетное значение коэффициента сдвига отличается от измеренного не более чем на 20%. В целом согласие между расчетом и экспериментом характеризуется приведенными ниже данными:

	Воздух	N_2	O_2	% всех линий
$\Delta \leq 20$	85,3	64,7	75,9	
$20 < \Delta \leq 30$	6,4	24,7	11,2	—, —
$30 < \Delta \leq 40$	3,7	4,7	8,6	—, —
$40 < \Delta$	4,6	5,9	6,9	—, —
Δ_{max}	62 %	123 %	60 %	

Здесь $\Delta = \left| \frac{\delta_{\text{экс}} - \delta_{\text{расч}}}{\delta_{\text{экс}}} \right| \cdot 100\%$, а Δ_{max} есть наибольшее отклонение.

Коэффициенты сдвига линий H₂O полосы 3 $\nu_1 + \nu_3$ (см⁻¹ · атм⁻¹)

(J K _a K _c)	(J K _a K _c)'	ω_{if} (см ⁻¹)	Воздух	N ₂	O ₂	Воздух [9]
1	2	3	4	5	6	7
8 3 6	7 3 5	13580,3677	— -0,0208	— -0,0156	-0,0304 -0,0403	
7 3 4	6 3 3	13601,5250	— —	— —	-0,0261 -0,0274	
9 0 9	8 0 8	13602,6515	— —	— —	-0,0377 -0,0494	
7 2 5	6 2 4	13611,3631	— -0,0144	— -0,0116	-0,0263 -0,0249	
7 3 5	6 3 4	13612,3790	-0,0186 -0,0186	— -0,0136	-0,0283 -0,0357	
6 4 2	5 4 1	13628,1702	-0,0164 -0,0190	— -0,0136	— -0,0395	
7 1 6	6 1 5	13633,1107	-0,0190 -0,0187	— -0,0151	-0,0288 -0,0322	
7 2 6	6 2 5	13633,4179	-0,0226 -0,0214	— -0,0167	-0,0341 -0,0391	
6 3 4	5 3 3	13643,7105	-0,0164 -0,0171	— -0,0124	-0,0289 -0,0347	
6 2 4	5 2 3	13644,2232	-0,0137 -0,0131	— -0,0097	-0,0270 -0,0257	
7 0 7	6 0 6	13659,8743	-0,0278 -0,0233	— -0,0187	-0,0355 -0,0404	
5 4 1	4 4 0	13660,0187	-0,0179 -0,0201	— -0,0133	— -0,0456	
5 4 2	4 4 1	13660,2092	-0,0199 -0,0203	— -0,0135	-0,0310 -0,0460	
7 1 7	6 1 6	13660,4826	-0,0256 -0,0230	— -0,0183	-0,0355 -0,0409	
6 1 5	5 1 4	13660,9298	— —	-0,0144 -0,0139	-0,0277 -0,0290	
6 2 5	5 2 4	13662,5022	-0,0178 -0,0179	-0,0157 -0,0135	-0,0300 -0,0343	
7 7 0	7 7 1	13663,5426	-0,0295 -0,0316	— -0,0259	— -0,0531	
5 3 2	4 3 1	13671,2417	-0,0151 -0,0142	-0,0124 -0,0097	-0,0274 -0,0312	
7 1 6	7 1 7	13671,8963	-0,0165 -0,0149	— -0,0092	— -0,0362	
5 3 3	4 3 2	13674,4333	-0,0135 -0,0159	— -0,0111	— -0,0343	
5 2 3	4 2 2	13677,0331	-0,0131 -0,0121	-0,0094 -0,0087	-0,0270 -0,0251	
6 1 6	5 1 5	13686,9947	-0,0230 -0,0202	-0,0194 -0,0163	-0,0349 -0,0350	
6 0 6	5 0 5	13687,1989	-0,0235 -0,0201	-0,0157 -0,0163	-0,0349 -0,0342	
5 1 4	4 1 3	13688,8686	-0,0178 -0,0177	-0,0155 -0,0129	-0,0272 -0,0260	
5 2 4	4 2 3	13690,8726	-0,0165 -0,0160	-0,0130 -0,0121	— -0,0305	

1			2			3	4	5	6	7
7	6	1	7	6	2	13695,7851	— -0,0292	-0,0261 -0,0229	-0,0340 -0,0527	
4	3	1	3	3	0	13703,1088	-0,0149 -0,0140	-0,0103 -0,0089	-0,0269 -0,0334	
4	3	2	3	3	1	13704,1808	-0,0141 -0,0151	-0,0120 -0,0097	-0,0261 -0,0352	
6	6	1	6	6	0	13704,5385	-0,0287 -0,0305	-0,0263 -0,0245	-0,0331 -0,0530	
4	2	2	3	2	1	13709,5717	-0,0146 -0,0125	-0,0106 -0,0091	— -0,0255	
5	1	5	4	1	4	13712,7596	-0,0189 -0,0174	— -0,0140	-0,0310 -0,0304	
5	0	5	4	0	4	13712,9172	-0,0186 -0,0174	— -0,0136	-0,0313 -0,0295	
4	1	3	3	1	2	13717,1747	-0,0159 -0,0126	-0,0131 -0,0095	-0,0273 -0,0241	
5	2	4	5	0	5	13717,6859	-0,0310 -0,0188	-0,0211 -0,0151	— -0,0328	
4	2	3	3	2	2	13718,5762	-0,0145 -0,0147	-0,0105 -0,0110	-0,0271 -0,0287	
4	0	4	3	0	3	13736,1186	-0,0163 -0,0153	-0,0132 -0,0127	-0,0281 -0,0251	-0,015 0,0032
4	1	4	3	1	3	13737,4161	-0,0163 -0,0157	-0,0133 -0,0127	-0,0277 -0,0271	
4	2	3	4	0	4	13737,9024	-0,0199 -0,0187	-0,0164 -0,0156	-0,0287 -0,0305	
3	2	1	2	2	0	13741,1540	-0,0135 -0,0138	-0,0110 -0,0104	-0,0247 -0,0266	
3	2	2	2	2	1	13745,6006	-0,0099 -0,0143	— -0,0107	-0,0226 -0,0281	
3	1	2	2	1	1	13745,7853	-0,0125 -0,0101	— -0,0067	-0,0259 -0,0231	
7	4	3	7	4	4	13754,7927	-0,0236 -0,0213	-0,0211 -0,0166	— -0,0388	
8	4	5	8	4	4	13758,8791	— -0,0157	-0,0263 -0,0110	— -0,0336	
3	0	3	2	0	2	13759,7148	-0,0153 -0,0144	-0,0125 -0,0120	-0,0257 -0,0236	
3	1	3	2	1	2*	13761,5888	-0,0155 -0,0142	-0,0128 -0,0115	-0,0252 -0,0244	
4	1	3	4	1	4	13763,8874	-0,0155 -0,0108	-0,0092 -0,0070	-0,0222 -0,0250	
2	1	1	1	1	0	13774,2119	-0,0095 -0,0092	-0,0070 -0,0057	-0,0227 -0,0226	
5	4	1	5	4	2	13775,2987	-0,0200 -0,0220	-0,0164 -0,0160	-0,0295 -0,0448	
5	4	2	5	4	1	13775,8352	-0,0144 -0,0207	-0,0172 -0,0149	— -0,0425	
2	0	2	1	0	1	13783,1795	-0,0164 -0,0147	— -0,0126	-0,0234 -0,0224	
5	3	2	5	3	3	13783,8760	-0,0176 -0,0165	— -0,0123	-0,0281 -0,0325	

1	2	3	4	5	6	7
2 1 2	1 1 1	13784,7849	— —0,0121	— —0,0090	—0,0232 —0,0237	
3 1 2	3 1 3	13788,8892	— —0,0116	—0,0097 —0,0083	—0,0220 —0,0240	
4 3 1	4 3 2	13794,5580	—0,0170 —0,0169	—0,0140 —0,0121	—0,0274 —0,0348	
5 3 3	5 3 2	13794,7113	—0,0146 —0,0162	—0,0116 —0,0121	— —0,0318	
6 3 4	6 3 3	13794,9029	—0,0137 —0,0158	—0,0105 —0,0119	—0,0280 —0,0303	
4 3 2	4 3 1	13797,5367	—0,0145 —0,0171	—0,0116 —0,0125	—0,0273 —0,0346	—0,013 0,0021
3 3 0	3 3 1	13801,2788	—0,0164 —0,0189	— —0,0136	—0,0274 —0,0386	—0,016
3 3 1	3 3 0	13801,7317	—0,0160 —0,0189	— —0,0139	—0,0272 —0,0377	—0,013 0,0013
3 2 1	3 2 2*	13806,7821	—0,0155 —0,0146	—0,0140 —0,0111	—0,0260 —0,0277	
1 0 1	0 0 0	13807,1435	—0,0113 —0,0112	—0,0091 —0,0084	—0,0226 —0,0218	—0,011
2 1 1	2 1 2	13808,6933	— —0,0142	— —0,0118	—0,0221 —0,0231	
2 2 0	2 2 1	13815,7375	—0,0148 —0,0158	—0,0128 —0,0124	—0,0241 —0,0288	
2 2 1	2 2 0	13818,4083	— —0,0143	— —0,0106	—0,0233 —0,0284	—0,010 —0,0001
3 2 2	3 2 1	13819,0491	— —0,0135	— —0,0098	—0,0249 —0,0274	
1 1 0	1 1 1	13821,9097	— —0,0162	— —0,0143	—0,0223 —0,0234	—0,015 0,0057
4 2 3	4 2 2	13823,1814	—0,0124 —0,0138	—0,0095 —0,0103	—0,0254 —0,0271	—0,013 —0,0009
5 2 4	5 2 3	13830,7879	— —0,0146	— —0,0111	—0,0263 —0,0280	
1 1 1	1 1 0	13832,2508	— —0,0064	— —0,0022	—0,0179 —0,0222	
2 1 2	2 1 1	13839,6550	— —0,0097	— —0,0062	—0,0202 —0,0231	—0,008 0,0017
3 1 3	3 1 2	13850,3930	—0,0121 —0,0135	— —0,0107	— —0,0241	
0 0 0	1 0 1	13853,2706	—0,0128 —0,0130	— —0,0109	—0,0191 —0,0210	
4 1 4	4 1 3	13863,4882	—0,0137 —0,0154	—0,0100 —0,0126	— —0,0260	—0,009 —0,0013
1 1 1	2 1 2	13866,7312	— —0,0113	—0,0101 —0,0083	— —0,0228	—0,009 0,0011
1 0 1	2 0 2	13872,6818	— —0,0080	— —0,0046	—0,0198 —0,0208	—0,003 0,0038
1 1 0	2 1 1	13876,7795	— —	— —0,0104	—0,0229 —0,0229	
2 1 2	3 1 3	13882,7586	— —	—0,0096 —0,0082	—0,0226 —0,0241	

1	2	3	4	5	6	7
2 2 1	3 2 2	13884,0365	-0,0148 -0,0156	— -0,0118	-0,0249 -0,0300	
2 0 2	3 0 3*	13888,0804	-0,0103 -0,0088	-0,0064 -0,0056	-0,0227 -0,0210	
2 2 0	3 2 1	13889,1873	-0,0116 -0,0137	-0,0085 -0,0099	-0,0246 -0,0279	
6 1 6	6 1 5	13890,0672	— -0,0204	— -0,0169	-0,0275 -0,0344	
3 1 3	4 1 4	13897,1062	-0,0159 -0,0119	-0,0123 -0,0084	— -0,0253	
3 2 2	4 2 3	13900,7803	-0,0171 -0,0159	-0,0128 -0,0122	-0,0272 -0,0298	
3 0 3	4 0 4	13901,5034	-0,0116 -0,0095	-0,0076 -0,0059	-0,0248 -0,0231	
7 0 7	7 2 6	13902,5088	— —	-0,0212 -0,0217	— -0,0433	
4 3 2	5 3 3	13910,1724	— —	— -0,0150	-0,0291 -0,0362	
3 2 1	4 2 2	13911,3871	— —	— -0,0100	-0,0282 -0,0264	
4 0 4	5 0 5	13911,8430	— —	— -0,0076	-0,0295 -0,0264	
5 4 2	6 4 3	13914,1741	-0,0146 -0,0226	— -0,0168	— -0,0444	
5 1 5	6 1 6	13920,3362	— —	-0,0164 -0,0124	— -0,0327	
5 0 5	6 0 6	13920,7699	— —	-0,0151 -0,0109	— -0,0316	
6 1 6	7 1 7	13928,8578	— —	— -0,0159	-0,0340 -0,0392	
4 2 2	5 2 3	13931,2178	— —	— -0,0120	-0,0280 -0,0258	
5 3 2	6 3 3	13935,0703	-0,0145 -0,0147	-0,0116 -0,0108	-0,0271 -0,0293	
6 2 5	7 2 6	13935,8416	-0,0216 -0,0203	-0,0195 -0,0153	-0,0309 -0,0391	
7 1 7	8 1 8	13936,3758	-0,0278 -0,0248	-0,0272 -0,0194	-0,0339 -0,0450	
7 0 7	8 0 8	13936,5789	-0,0290 -0,0244	-0,0265 -0,0190	-0,0349 -0,0448	
6 3 4	7 3 5	13937,5048	— —	-0,0200 -0,0158	-0,0303 -0,0377	
5 1 4	6 1 5	13937,8679	— —	-0,0106 -0,0083	-0,0243 -0,0272	
8 1 8	9 1 9	13943,0026	-0,0200 -0,0279	— -0,0223	— -0,0488	
7 2 6	8 2 7	13943,3957	-0,0290 -0,0243	— -0,0189	— -0,0446	
7 1 6	8 1 7	13948,3120	-0,0179 -0,0186	— -0,0134	— -0,0381	
8 2 7	9 2 8	13948,8154	-0,0285 -0,0269	— -0,0212	— -0,0485	

Примечание. Отклонение измеренного значения от среднего составляет $\pm 0,0025 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Коэффициенты сдвига линий H₂O полосы 2 ν₁ + 2 ν₂ + ν₃ (см⁻¹ · атм⁻¹)

(J K _a K _c)		(J K _a K _c)'		ω _{if} (см ⁻¹)	Воздух	N ₂	O ₂	Воздух [9]	
1	2	3	4						5
2	1	2	1	1	1	13612,9016	—0,0124 —0,0122	— —0,0098	—0,0210 —0,0212
1	1	0	1	1	1	13650,0270	—0,0139 —0,0154	— —0,0139	—0,0201 —0,0210
3	2	1	3	2	2	13655,8170	—0,0122 —0,0112	— —0,0076	— —0,0248
2	2	0	2	2	1	13663,2901	—0,0145 —0,0115	— —0,0078	—0,0213 —0,0256
5	3	2	5	3	3	13665,0997	—0,0147 —0,0142	—0,0139 —0,0098	—0,0277 —0,0309
2	2	1	2	2	0*	13665,8201	—0,0105 —0,0101	—0,0088 —0,0060	—0,0208 —0,0253
2	1	2	2	1	1	13670,1824	— —0,0087	— —0,0056	—0,0170 —0,0204
4	3	1	4	3	2	13673,3643	—0,0186 —0,0150	— —0,0104	— —0,0323
4	2	3	4	2	2	13673,8009	—0,0095 —0,0118	— —0,0084	— —0,0245
7	4	3	7	4	4	13674,7307	—0,0140 —0,0206	— —0,0160	— —0,0381
4	3	2	4	3	1	13675,7737	— —0,0146	— —0,0098	—0,0261 —0,0327
3	3	0	3	3	1*	13678,4137	—0,0166 —0,0180	—0,0135 —0,0127	—0,0253 —0,0379
3	3	1	3	3	0	13678,5730	—0,0163 —0,0176	—0,0128 —0,0124	—0,0268 —0,0373
5	4	1	5	4	2	13690,0014	—0,0217 —0,0238	—0,0191 —0,0186	—0,0305 —0,0432
5	4	2	5	4	1	13690,5003	—0,0206 —0,0222	—0,0176 —0,0166	— —0,0431
4	4	1	4	4	0	13695,0327	— —0,0355	—0,0105 —0,0235	— —0,0468
1	1	1	2	1	2	13695,2485	— —0,0101	— —0,0072	—0,0191 —0,0209
1	1	0	2	1	1	13707,3076	— —0,0122	— —0,0101	—0,0207 —0,0203
2	1	2	3	1	3	13711,5933	— —0,0100	—0,0084 —0,0069	—0,0217 —0,0215
3	1	3	4	1	4	13726,4259	— —0,0105	—0,0085 —0,0072	— —0,0227
3	0	3	4	0	4	13728,1798	—0,0094 —0,0082	—0,0056 —0,0049	—0,0234 —0,0207
2	1	1	3	1	2	13730,6507	—0,0152 —0,0120	— —0,0097	— —0,0206
2	2	1	3	2	2	13733,0713	— —0,0138	—0,0102 —0,0102	— —0,0275
4	1	4	3	3	1	13738,9949	—0,0081 —0,0019	—0,0047 0,0034	—0,0159 —0,0220

1	2	3	4	5	6	7
4 1 4	5 1 5	13739,4403	-0,0139 -0,0119	-0,0109 -0,0084	-0,0268 -0,0253	
4 0 4	5 0 5	13740,3908	-0,0112 -0,0101	-0,0074 -0,0065	-0,0247 -0,0237	
5 1 5	6 1 6	13750,8515	-0,0153 -0,0146	— -0,0107	-0,0294 -0,0295	
5 0 5	6 0 6	13751,1356	-0,0151 -0,0131	-0,0116 -0,0090	-0,0291 -0,0284	
3 2 2	4 2 3	13751,5246	-0,0177 -0,0149	-0,0125 -0,0114	— -0,0280	
3 1 2	4 1 3*	13751,8491	-0,0120 -0,0110	-0,0091 -0,0083	-0,0243 -0,0210	
6 1 6	7 1 7	13761,8064	-0,0236 -0,0181	-0,0172 -0,0136	-0,0331 -0,0349	
3 2 1	4 2 2	13762,0069	-0,0141 -0,0132	-0,0097 -0,0103	-0,0242 -0,0239	
7 1 7	8 1 8	13767,0095	— —	-0,0200 -0,0166	— —	
3 3 0	4 3 1	13772,8714	-0,0167 -0,0185	-0,0140 -0,0138	— -0,0361	
8 1 8	9 1 9	13774,4157	-0,0265 -0,0241	-0,0290 -0,0191	— -0,0430	
5 1 4	6 1 5	13787,8811	— —	-0,0064 -0,0075	-0,0220 -0,0243	
4 3 1	5 3 2	13794,2500	-0,0157 -0,0156	-0,0080 -0,0117	-0,0216 -0,0305	
6 2 5	7 2 6	13795,4634	-0,0177 -0,0193	— -0,0146	— -0,0370	
5 3 2	6 3 3	13815,1226	-0,0152 -0,0138	-0,0164 -0,0103	-0,0259 -0,0271	
2 1 2	3 3 1	13884,3369	-0,0058 -0,00001	— 0,0049	-0,0170 -0,0185	
4 3 2	3 3 1	13581,3161	— -0,0136	— -0,0082	-0,0244 -0,0338	
3 0 3	2 0 2	13582,5702	— -0,0125	— -0,0101	-0,0246 -0,0216	

Примечание. Отклонение измеренного значения от среднего составляет $\pm 0,0025 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Таблица 6

Коэффициенты сдвига линий H_2O полосы $2\nu_1+2\nu_3$ ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$)

$(J K_a K_c)$	$(J K_a K_c)'$	ω_{if} (см^{-1})	Воздух	N_2	O_2	Воздух [9]
6 2 5	5 1 4	13648,7095	— -0,0217	— -0,0178	-0,0294 -0,0362	
4 2 3	3 1 2	13689,7027	-0,0121 -0,0196	-0,0088 -0,0163	-0,0236 -0,0321	
5 1 4	4 2 3	13705,4437	-0,0118 -0,0119	-0,0060 -0,0070	— -0,0303	
5 0 5	4 1 4	13711,0182	-0,0164 -0,0182	-0,0158 -0,0140	— -0,0339	

1			2			3	4	5	6	7
4	0	4	3	1	3*	13738,4401	-0,0154 -0,0155	-0,0114 -0,0113	-0,0284 -0,0296	
3	0	3	2	1	2*	13764,6747	-0,0118 -0,0121	-0,0069 -0,0086	-0,0252 -0,0253	
3	1	2	2	2	1	13776,0305	— -0,0123	-0,0121 -0,0086	— -0,0260	
5	2	3	5	3	2	13849,7616	-0,0180 -0,0143	— -0,0101	— -0,0299	
1	0	1	2	1	2	13877,6407	— -0,0058	— -0,0014	-0,0202 -0,0222	
2	0	2	3	1	3	13890,4020	— —	— -0,0041	-0,0223 -0,0245	
3	0	3	4	1	4	13899,6045	-0,0109 -0,0103	— -0,0060	-0,0246 -0,0267	-0,010
5	2	4	6	1	5	13919,0867	— -0,0218	-0,0118 -0,0177	— -0,0370	
3	1	2	4	2	3	13931,5358	— -0,0109	— -0,0066	-0,0246 -0,0269	
5	1	4	6	2	5	13942,0505	-0,0118 -0,0132	— -0,0081	-0,0261 -0,0324	
7	2	5	6	3	4	13644,9348	-0,0211 -0,0138	— -0,0091	— -0,0315	

Примечание. Отклонение измеренного значения от среднего составляет $\pm 0,0025 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Таблица 7

Коэффициенты сдвига линий H₂O полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$)

$(J \ K_a \ K_c)$			$(J \ K_a \ K_c)'$			ω_{if} (см^{-1})	Воздух	N ₂	O ₂
4	1	4	5	1	5	14397,364	-0,018 -0,016	-0,016 -0,011	-0,026 -0,036
4	0	4	5	0	5	14400,328	-0,013 -0,014	-0,009 -0,009	-0,026 -0,034
3	2	1	4	2	2*	14400,782	-0,016 -0,016	-0,013 -0,012	-0,026 -0,026

Примечание. Отклонение измеренного значения от среднего составляет $\pm 0,003 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Наблюдаемые нами для ряда линий значительные расхождения между расчетным и экспериментальными значениями коэффициента сдвига могут быть объяснены недостаточно точными значениями использованных вращательных и центробежных постоянных, а также неучетом резонансов Кориолиса, Дарлинг-Деннисона и Ферми при вычислении $D(ff|1)$. Это подтверждается тем, что наибольшие отклонения Δ наблюдаются, как правило, для линий с большими значениями квантового числа K_a ($K_a \approx 4 \dots 6$). Известно, что случайные резонансы сильно влияют на высоковозбужденные колебательно-вращательные состояния H₂O. Учесть в полном объеме резонансные эффекты в расчетах сдвигов линий в настоящее время не представляется возможным, поскольку вращательные, центробежные, резонансные постоянные, определяющие смешивание волновых функций интересующих нас состояний, не найдены (обратная спектроскопическая задача не решена). В связи с этим результаты расчета для линий, соответствующих большим значениям квантовых чисел J и K_a , следует признать удовлетворительными. Отметим также, что вычисления, проведенные без учета Δk -эффекта (т. е. когда вращательные постоянные колебательных состояний берутся такими же, как для основного состояния) приводят к результатам, сильно отличающимся от экспериментальных. В последней графе табл. 4 представлены результаты измерений и расчетов [9] сдвигов центров линий H₂O при уширении воздухом. Сравнение результатов [9] с измерениями [6] и с нашим расчетом показывает, что вычис-

ленные значения сдвигов [9] расходятся по знаку и по величине на порядок с результатами измерений [6, 9] и с нашими расчетами. Такое несогласие обусловлено неучетом авторами расчетов Δ_k эффекта и поляризационных взаимодействий [9]. По-видимому, определенное влияние на сдвиги центров линий оказывают также эффект искривления траектории при столкновении и короткодействующая часть потенциала межмолекулярного взаимодействия [22–23]. В этом случае применение метода АЦКФ невозможно.

Таблица 8

Коэффициенты сдвига линий H_2O полосы $4\nu_1+\nu_3$ ($cm^{-1} \cdot atm^{-1}$)

$(J K_a K_c)$	$(J K_a K_c)'$	ω_{if} (cm^{-1})	Воздух	N_2	O_2
4 1 4	5 1 5*	16974,278	—0,016	—	—
			—0,016	—0,010	—0,038
2 1 2	1 1 1	16852,795	—0,009	—	—
			—0,015	—0,011	—0,032
1 1 0	2 1 1	16944,334	—0,014	—	—
			—0,018	—0,015	—0,031
3 1 3	2 1 2	16949,732	—0,018	—	—
			—0,014	—0,009	—0,033
4 1 4	3 1 3	16968,449	—0,008	—	—
			—0,014	—0,009	—0,030
5 0 5	6 0 6	16984,278	—0,018	—	—
			—0,017	—0,011	—0,043
6 1 6	7 1 7	16990,788	—0,030	—	—
			—0,024	—0,016	—0,051

Примечание. Отклонение измеренного значения от среднего составляет $\pm 0,002 cm^{-1} \cdot atm^{-1}$.

Таблица 9

Параметры некоторых колебательных состояний H_2O

V_1	V_2	V_3	E_V, cm^{-1}	μ, D	$\alpha \cdot 10^{-25}, cm^3$
0	0	0	0	—1,859	14,69
0	1	0	1594	—1,827	14,93
0	1	2	9000	—1,859	15,68
2	0	1	10013	—1,888	15,52
2	2	1	13653	—1,830	15,93
2	0	2	13828	—1,902	16,12
3	0	1	13831	—1,899	15,92
1	0	3	14319	—1,909	16,07
4	0	1	16899	—1,909	16,17

В расчетах сдвигов линий H_2O давлением азота и кислорода нет подгоночных параметров, и результаты в этом случае являются предсказательными. Их хорошее согласие с экспериментом показывает, что поляризуемости, определенные из сдвига давлением воздуха, правильно воспроизводят межмолекулярный потенциал для пар сталкивающихся молекул H_2O-N_2 , H_2O-O_2 .

В табл. 9 приведены значения $\langle V|\alpha|V \rangle$ для ряда колебательных состояний H_2O . Для состояний (010), (012), (201) значения поляризуемости определялись ранее из измеренных коэффициентов сдвига в [21]. Анализ табл. 9 показывает, что колебательное возбуждение приводит к почти линейному по V возрастанию поляризуемости. Наибольшее ее увеличение составило $\approx 10\%$ по отношению к поляризуемости состояния (000). Колебательная зависимость α может быть описана простым выражением

$$\alpha_{V_1V_2V_3} = (14,69 + \tilde{\alpha}_1 V_1 + \tilde{\alpha}_2 V_2 + \tilde{\alpha}_3 V_3) \cdot 10^{-25} cm^3, \quad (10)$$

где $\alpha_{V_1V_2V_3}$ — поляризуемость молекулы H_2O в колебательном состоянии ($V_1V_2V_3$), а $\tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2, \tilde{\alpha}_3$ — коэффициенты, описывающие колебательную зависимость (определены из экспериментальных результатов по сдвигам линий путем подгонки по методу наименьших квадратов). Приведем их значения с 68%-ми доверительными интервалами: $\tilde{\alpha}_1 = 0,26998 \pm 0,0237$; $\tilde{\alpha}_2 = 0,178 \pm 0,036$; $\tilde{\alpha}_3 = 0,390 \pm 0,025$. Необходимо отметить, что в (5) используется известное приближение для дисперсионной константы C_6 :

$$C_6 \simeq \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (11)$$

и применимость $S_y^{(1)}(j, b, v)$ в (5) для вычисления сдвига линии обусловлена точностью (11), где α_1, α_2 — поляризуемости, а $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — потенциалы ионизации взаимодействующих молекул. Поэтому уточнение значения поляризуемости молекул в возбужденных колебательных состояниях повышает предсказательную способность расчетного метода.

В целом представленные результаты показывают, что метод АЦКФ и используемое приближение (11) позволяют достаточно надежно рассчитывать сдвиги линий поглощения H_2O азотом, воздухом, кислородом не только для полос в ИК-диапазоне, но и в видимой области спектра. Совокупность имеющейся в настоящее время экспериментальной информации по сдвигам колебательно-вращательных линий H_2O и наличие расчетного метода, позволяющего использовать эти данные для проведения массовых расчетов сдвигов в наиболее важных для лазерного газоанализа спектральных областях, дает возможность дополнить существующие базы данных по спектрам поглощения молекул [31–32] новой информацией.

1. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M. et al. // Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 318.
2. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Нелинейная оптикоакустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.
3. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 40–45.
4. Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. С. 947.
5. Grossmann V.E., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264.
6. Grossmann V.E., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562.
7. Bondarev B.V., Kapitanov V.A., Kobtsev S.M., Ponomarev Yu.N. // XI Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Giessen. 1989. F12.
8. Быков А.Д., Капитанов В.А., Кобцев С.М., Науменко О.Н. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 2. С. 151.
9. Bösenberg J. // Appl. Opt. 1985. V. 24. P. 531.
10. Выков А.Д., Kadoshnikova T.M., Petrov V.M. et al. // XI Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Giessen. 1989. J23.
11. Надеждинский А.П., Омелянчук А.М., Радионов А.Р. // IX Всесоюз. симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск, 1989. С. 78.
12. Eng R.S., Kelley P.L., Mooradian A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. P. 524.
13. Eng R.S., Kelley P.L., Galawa A.R. et al. // Mol. Phys. 1974. V. 28. P. 653.
14. Giver L.P., Gentry B., Schwemmer G., Wilkerson T.D. // JQSRT. 1982. V. 27. P. 423.
15. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 647.
16. Tsao C.J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41.
17. Frost B.S. // J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 1976. V. 9. P. 1001.
18. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Camy-Peyret C. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 272.
19. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Flaud J. M. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 430.
20. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Стройнова В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 517.
21. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 40–45.
22. Hartmann J.M., Taine J., Bonamy J. et al. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 144.
23. Labani B., Bonamy J., Robert D. et al. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4256.
24. Buffa G., Tarrini O. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101. P. 271.
25. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Сеница Л.Н., Стройнова В.Н. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 5. С. 31–36.
26. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Camy-Peyret C. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 116. P. 167.
27. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Mandin J.-Y. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 113. P. 208.
28. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. // Mol. Spectrosc.: Modern Reseach. 1985. V. 111. P. 69.
29. Clough S.A., Beers Y., Klein G. P. et al. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 2254.
30. Выков А.Д., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 99. P. 221.
31. Rothman L.S., Gamache R.R., Barbe A. et al. // Appl. Opt. 1983. V. 15. P. 2247.
32. Войцеховская О.К., Розина А.В., Трифонова Н.Н. // Информационная система по спектроскопии высокого разрешения. Новосибирск: Наука, 1988. 150 с.

NASA Langley Research Center Atmospheric Sciences Division, Hampton, Virginia 23665
Old Dominion University Research Foundation, Norfolk, Virginia 23508
Институт оптики атмосферы СО АН СССР, Томск

Поступила в редакцию
19 апреля 1990 г.

E. V. Browell, B. E. Grossman, A. D. Bykov, V. A. Kapitanov.
E. A. Korotchenko, V. V. Lazarev, Yu. N. Ponomarev, L. N. Sinitza,
V. N. Stroinoва, B. A. Tikhomirov. **Investigation of H₂O Absorption Lines Shifts by Air Pressure in the Visible Range.**

The paper presents the results of measurements and calculations of the shift coefficients for 170 absorption lines of H₂O from five vibration-rotation bands. The measurements have been made using highly sensitive laser spectrometers with the spectral resolution below or equal to 0.01 cm⁻¹. The calculations were made using the Anderson-Tsao-Curnutte-Frost technique. Good agreement has been obtained between the theoretical and experimental data on the coefficients of H₂O absorption lines shifts by the pressure of N₂, O₂ and air.