

## Коэффициенты уширения и сдвига центров линий $\text{H}_2\text{O}$ при сильном колебательном возбуждении

А.Д. Быков<sup>1</sup>, Д.С. Емельянов<sup>1</sup>, В.Н. Стройнова<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН,  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

<sup>2</sup>Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 29.08.2007 г.

Исследовано влияние внутримолекулярных эффектов — аномального центробежного эффекта, изменения среднего дипольного момента и поляризуемости — при сильном колебательном возбуждении молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на релаксационные параметры линий при уширении азотом. Расчеты проведены в рамках теории ударного уширения Корфа — Левита — Черкасова при одновременном учете действительной и мнимой частей функции прерывания. Для улучшения сходимости ряда теории возмущений для матричных элементов эффективного вращательного гамильтониана Уотсона использовался метод суммирования расходящихся рядов Паде — Бореля. Проведено сравнение рассчитанных полуширин и сдвигов центров линий с экспериментальными данными для линий полосы  $3\nu_1 + \nu_3$ .

*Ключевые слова:* внутримолекулярные взаимодействия, теория уширения в ударном приближении, полуширина, сдвиг центра линии.

Измерения и расчеты коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий водяного пара в ближней ИК- и видимой областях представляют несомненный интерес для атмосферной оптики, так как поглощение солнечного излучения в этом диапазоне определяет радиационный баланс атмосферы [1]. По этой причине к настоящему времени выполнены весьма обширные экспериментальные и теоретические исследования уширения линий  $\text{H}_2\text{O}$  [2]. Полученные расчетные и измеренные данные занесены в известные банки HITRAN и GEISA [3, 4].

Представленные в [5, 6] оценки показывают, что вклад слабых линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , не внесенных в банки данных, может достигать нескольких процентов. Эти очень слабые линии с интенсивностями менее  $10^{-28}$  см/мол связаны с переходами либо на состояния с большими значениями вращательного квантового числа ( $J > 20$  для основного и первых возбужденных колебательных состояний), либо с переходами на высоковозбужденные колебательные состояния. Вследствие большого количества таких переходов их суммарный вклад для видимого и ближнего ультрафиолетового диапазонов оказывается достаточно большим и должен учитываться при расчетах радиационных потоков в атмосфере. Таким образом, возникает необходимость определения полуширин и сдвигов слабых линий поглощения водяного пара, связанных с переходами между высоко-

возбужденными колебательно-вращательными (КВ) состояниями [7, 8].

Переходы в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  на высокие вращательные и колебательные состояния связаны с сильными внутримолекулярными взаимодействиями. В методе эффективных гамильтонианов сильные внутримолекулярные взаимодействия вызывают множественные колебательные и колебательно-вращательные резонансы, аномально большие центробежные поправки. Существенно, что в практических расчетах это приводит к расходимости рядов, представляющих матричные элементы эффективного гамильтониана. При этом рассчитанные уровни энергии и волновые функции, используемые для вычисления сил линий и частот переходов в полуклассической теории ударного уширения линий, могут быть сильно искажены [9, 10]. Как следствие, полуширины и сдвиги центров линий также могут содержать значительную ошибку и сильно отличаться от экспериментальных значений.

Альтернативным способом вычислений является вариационный метод, учитывающий все внутримолекулярные эффекты [11]. В [12] представлены результаты вычислений коэффициентов уширения и сдвига линий  $\text{H}_2\text{O}$ , использующие матричные элементы дипольного момента, определенные с вариационными волновыми функциями. Показано также, что ангармонизм колебаний, центробежное искажение могут приводить к значительному изменению полуширин и сдвигов отдельных линий [13–16].

В методе эффективных гамильтонианов, который в вычислительном плане значительно проще,

\* Александр Дмитриевич Быков (byk@asd.iao.ru); Дмитрий Сергеевич Емельянов; Валентина Николаевна Стройнова (VNS@TPU.RU).

чем вариационный метод, альтернативным способом вычислений является применение методов суммирования расходящихся рядов, в частности метода Паде – Бореля. Ранее он успешно применялся для расчетов уровней энергии молекулы  $H_2O$  [9, 10].

В настоящей статье рассмотрено влияние сильного центробежного эффекта на релаксационные параметры спектральных линий  $H_2O$  высоких КВ-полос. В отличие от ранее выполненных расчетов уровней энергии и волновых функций [13–16] здесь учитывается расходимость вычислений для высоковозбужденных состояний в методе эффективных гамильтонианов. Для устранения расходимости используется метод Паде – Бореля [10]. Кроме того, учитываются аномальный центробежный эффект, изменение среднего дипольного момента и поляризуемости  $H_2O$  в высоких КВ-состояниях, а также действительная и мнимая части функции прерывания. Проводится сравнение с экспериментальными значениями коэффициентов уширения и сдвига линий [17]. Расчеты и сравнение с измеренными значениями релаксационных параметров проведены для линий полосы  $3\nu_1 + \nu_3$ , соответствующих «сильным столкновениям», для которых влияние искривления траектории, вклады близкодействующей части межмолекулярного потенциала малы [18]. Влияние сильного центробежного эффекта изучается на примере полос типа  $n\nu_2$  при возбуждении от 1 до 12 квантов изгибного колебания.

Результаты расчетов позволяют заключить, что аномально сильный центробежный эффект в молекуле  $H_2O$ , связанный с изгибным колебанием большой амплитуды, приводит к немонотонной зависимости полуширин линий от колебательных квантовых чисел. При возбуждении 1–7 квантов колебательной моды  $\nu_2$  наблюдается «сужение» линий, для более высоких обертонов коэффициенты уширения увеличиваются.

## 1. Теоретический анализ

В рамках теории уширения в ударном приближении [19, 20] полуширина и сдвиг центра линии, соответствующей переходу  $i \rightarrow f$ , определяются действительной и мнимой частью функции эффективности  $U(i, f, p, b)$ :

$$\gamma_{if} = \frac{m\nu}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^\infty \text{Re} U(i, f, p, b) b db; \quad (1)$$

$$\delta_{if} = \frac{m\nu}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^\infty \text{Im} U(i, f, p, b) b db. \quad (2)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \text{Re} U(i, f, p, b) &= 1 - \exp\{-\text{Re} S_2^{\text{outer}}(b) - S_2^{\text{middle}}(b)\} \times \\ &\times \cos\{\text{Im} S_2^{\text{outer}}(b) + S_1(b)\}; \\ \text{Im} U(i, f, p, b) &= \exp\{-\text{Re} S_2^{\text{outer}}(b) - S_2^{\text{middle}}(b)\} \times \\ &\times \sin\{\text{Im} S_2^{\text{outer}}(b) + S_1(b)\} \end{aligned} \quad (3)$$

и использованы приближения прямолинейных траекторий и средней скорости столкновений. В (1)–(3)  $i, f$  – квантовые числа начального и конечного состояний перехода;  $p$  – квантовые числа буферной частицы;  $b$  – прицельное расстояние;  $\nu$  – средняя относительная скорость сталкивающихся частиц;  $\rho(p)$  – заселенность уровня  $p$  уширяющей молекулы.

В дальнейшем учитываются вклады электростатической (второй порядок теории возмущений,  $S_2(b) = \text{Re} S_2^{\text{outer}}(b) + i \text{Im} S_2^{\text{outer}}(b) + S_2^{\text{middle}}(b)$ ) и поляризационной частей (первый порядок теории возмущений,  $S_1(b)$ ) межмолекулярного потенциала. Близкодействующая часть межмолекулярного взаимодействия не учитывается. Как известно, расчеты в рамках этого приближения дают вполне удовлетворительные результаты для сильных столкновений [18], когда расстояние наибольшего сближения молекул меньше параметра прерывания  $b_0$  теории Андерсона.

В первом порядке теории возмущений вклад в релаксационные параметры линий молекулы воды определяется изотропной частью межмолекулярного потенциала (индукционное и дисперсионное взаимодействие):

$$\begin{aligned} S_1(b) &= \frac{3\pi}{8\hbar\nu b^5} \left\{ \alpha_2 [\langle V_i | \mu_1^2 | V_i \rangle - \langle V_f | \mu_1^2 | V_f \rangle] + \right. \\ &\left. + \frac{3}{2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \alpha_2 [\langle V_i | \alpha_1 | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha_1 | V_f \rangle] \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\mu_1, \alpha_1$  – дипольный момент и поляризуемость  $H_2O$ ;  $\alpha_2$  – поляризуемость  $N_2$  в основном колебательном состоянии;  $\epsilon_1, \epsilon_2$  – потенциалы ионизации  $H_2O$  и  $N_2$ ;  $|V_i\rangle, |V_f\rangle$  – колебательные волновые функции начального и конечного состояний  $H_2O$  соответственно.

Во втором порядке теории возмущений вклад в релаксационные параметры линии  $H_2O$  при уширении давлением азота определяется диполь-квадрольным взаимодействием:

$$\begin{aligned} S_2^{\text{outer}}(b) &= \frac{16}{45} \frac{1}{(\hbar\nu b^3)^2} \sum_{p'} D(pp' | 2) \times \\ &\times \left\{ \sum_{i'} D(ii' | 1) \phi_{12}(k_{ii'pp'}) + \sum_{f'} D(ff' | 1) \phi_{12}^*(k_{ff'pp'}) \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

В (5)  $D(ii' | 1)$ ,  $D(pp' | 2)$  – дипольные и квадрупольные силы линий (приведенные матричные элементы) возмущающей и поглощающей молекул соответственно;  $\phi_{12}(k)$  – комплексная резонансная функция для диполь-квадрольного взаимодействия, звездочка означает комплексное сопряжение. Резонансный параметр  $k$  в (5) определяется балансом энергий вращательных уровней в верхнем или нижнем колебательных состояниях:

$$\begin{aligned} k_{ii'pp'} &= \frac{2\pi cb}{\nu} (E_i - E_{i'} + E_p - E_{p'}), \\ k_{ff'pp'} &= \frac{2\pi cb}{\nu} (E_f - E_{f'} + E_p - E_{p'}). \end{aligned} \quad (6)$$

Известно, что молекула  $\text{H}_2\text{O}$  относится к классу легких нежестких молекул, что обуславливает сильную зависимость различных молекулярных характеристик и параметров межмолекулярного взаимодействия от колебательных квантовых чисел [9]. Приведенные матричные элементы в (5), резонансные параметры (6) зависят от уровней энергии и волновых функций начального и конечного состояний рассматриваемого перехода, а также уровней энергии и волновых функций состояний, вовлеченных в суммирование по  $i', f', p'$ . Для высоких КВ-переходов эти величины могут сильно изменяться по сравнению с переходами на низкие КВ-состояния, что может изменить полуширину и сдвиг центров линий высоких КВ-полос  $\text{H}_2\text{O}$ . Здесь важно отметить, что возбуждение более трех колебательных квантов в  $\text{H}_2\text{O}$  значительно увеличивает амплитуду колебаний атомов, что может существенно изменить уровни энергии и волновые функции, средние дипольные моменты и поляризуемость.

В настоящей статье проводится численный анализ влияния этих параметров на коэффициенты уширения и сдвига линий.

### 1.1. Изменение вращательного энергетического спектра

При колебательном возбуждении молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  происходит изменение вращательных и центробежных постоянных ( $\Delta k$ -эффект и центробежное искажение). Это приводит к изменению вращательного энергетического спектра возбужденного колебательного состояния по сравнению с основным колебательным состоянием и к изменению частот  $\omega_{ff'} = E_f - E_{f'}$  во втором из равенств (6), а также к изменению вероятностей дипольных переходов  $D(\langle ff'|1\rangle)$  во втором слагаемом в фигурных скобках в (5).

В табл. 1 для примера приведены вращательные  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и центробежная  $\Delta_k$  постоянные для колебательных состояний при возбуждении изгибного колебания [21]. Видно, что вращательная постоянная  $A$  может возрасти в 2,7; 10,5; 30,9; 37,1 раза при возбуждении 5, 7, 10, 12 квантов колебания  $\nu_2$ .

Таблица 1

Изменение вращательных  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и центробежной  $\Delta_k$  постоянных при возбуждении изгибного колебания в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  [21]

$\nu_2$	$E_{\nu_2}$ , $\text{см}^{-1}$	$A$	$B$	$C$	$\Delta_k$
0	0	27,83	14,51	9,28	0,028
1	1594	31,13	14,66	9,14	0,048
2	3151	35,56	14,81	9,00	0,098
3	4666	42,04	14,92	8,86	0,142
4	6134	52,63	15,01	8,74	0,924
5	7542	73,87	15,05	8,63	2,13
6	8870	130,71	15,06	8,52	6,34
7	10087	293,04	15,10	8,40	32,84
8	11254	532,08	15,50	8,23	161,5
9	12533	674,42	16,07	8,04	211,5
10	13857	859,71	16,73	7,81	292,2
11	15295	960,913	16,19	7,94	328,4
12	16824	1031,23	17,56	7,71	361,4

Коэффициенты уширения и сдвига центров линий  $\text{H}_2\text{O}$  при сильном колебательном возбуждении

Центробежная  $\Delta_k$  постоянная может возрастать на порядки: в 76, 1173, 104357, 129071 раз при возбуждении 5, 7, 10, 12 квантов изгибного колебания. В то же время вращательные постоянные  $B$  и  $C$  меняются не более чем на 10% при возбуждении 12 квантов изгибного колебания.

Очевидно, что сильный  $\Delta k$ -эффект и аномальный центробежный эффект в высоких колебательных состояниях молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  должны давать вклад в уровни энергии верхнего колебательного состояния перехода (6) и приводить к изменению полуширин и сдвигов центров линий КВ-полос по сравнению с вращательным спектром.

Необходимо отметить, что сильный центробежный эффект в  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к плохой сходимости или даже расходимости рядов эффективного вращательного гамильтониана, описывающего структуру вращательного энергетического спектра. В данной статье для вычисления уровней энергии в (6) и волновых функций применен известный метод Паде–Бореля суммирования рядов эффективного вращательного гамильтониана Уотсона:

$$H = H^{diag} + \{H^{nondiag}, J_{xy}^2\}. \quad (7)$$

Здесь  $H^{diag}$  и  $H^{nondiag}$  представляются рядами по степеням операторов углового момента  $J^2$  и  $J_z^2$ . Суммирование ряда  $H^{diag}$  методом Паде–Бореля приводит к выражению [10]:

$$H^{diag} = \int_0^\infty \exp(-z) \frac{U_0 U_1 + (U_1^2 - U_0 U_2)z}{U_1 - U_2 z} dz. \quad (8)$$

Коэффициенты  $U_n$  в (8) находятся через вращательные и центробежные постоянные эффективного вращательного гамильтониана (7):

$$U_0 = \left(A - \frac{B+C}{2}\right)J_z^2 + \frac{B+C}{2}J^2, \\ U_1 = -\Delta_j J^4 - \Delta_{jk} J^2 J_z^2 - \Delta_k J_z^4, \quad (9)$$

$$2U_2 = H_k J_z^6 + H_{kj} J^2 J_z^4 + H_{jk} J^4 J_z^2 + H_j J^6.$$

Аналогичным способом проводится преобразование недиагональной части гамильтониана (7):

$$H^{nondiag} = \int_0^\infty \exp(-z) \frac{T_0 T_1 + (T_1^2 - T_0 T_2)z}{T_1 - T_2 z} dz. \quad (10)$$

Коэффициенты разложения (10) определены следующим образом:

$$T_0 = \frac{B-C}{4}, \\ T_1 = -\delta_j J^2 - \delta_k J_z^2, \quad (11)$$

$$T_2 = h_k J_z^4 + h_{jk} J^2 J_z^2 + h_j J^4.$$

Использование формул (8)–(11) позволяет устранить ошибки, обусловленные расходимостью рядов эффективного вращательного гамильтониана.

## 1.2. Изменение среднего дипольного момента и поляризуемости H<sub>2</sub>O

При возбуждении изгибного колебания в молекуле H<sub>2</sub>O увеличивается среднее значение угла между связями ОН. По мере приближения конфигурации молекулы к линейной среднее значение дипольного момента изменяется весьма существенно. В частности, для состояний (010), (020), ..., (070) средний дипольный момент убывает, однако при дальнейшем возбуждении он снова возрастает. Таким образом, средний дипольный момент в состояниях, соответствующих возбуждению изгибного колебания, ведет себя немонотонно, наименьшее значение имеет вблизи барьера к линейности ( $\nu_2 = 7$ ). Это показано расчетами матричных элементов дипольного момента H<sub>2</sub>O с вариационными волновыми функциями в [22] (рис. 1). В то же время при возбуждении валентных колебаний (квантовые числа  $\nu_1$  и  $\nu_3$ ) наблюдается слабое возрастание среднего дипольного момента [22].

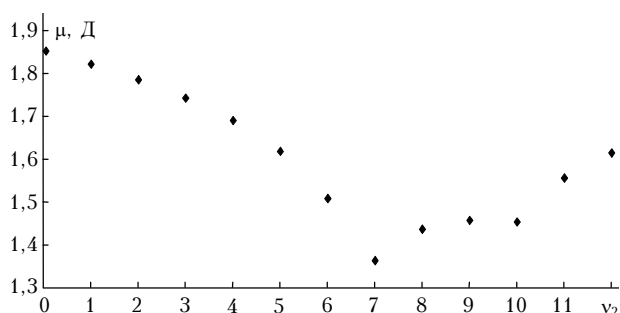


Рис. 1. Зависимость среднего дипольного момента H<sub>2</sub>O от числа квантов изгибного колебания (по данным [22])

Расчеты полуширин линий H<sub>2</sub>O–N<sub>2</sub> изгибных полос  $n\nu_2$  ( $n = 0, 1, \dots, 5$ ), проведенные ранее в [13] в рамках теории Андерсона с эффективным вращательным гамильтонианом Уотсона, демонстрируют сужение линий при возрастании числа квантов изгибного колебания. Было обнаружено, что уменьшение полуширин может достигать 39% в полосе  $5\nu_2$  по сравнению с полушириной тех же линий во вращательной полосе.

При колебательном возбуждении изменяются также средние значения поляризуемости молекулы, определяющие вклад адиабатического сдвига уровней (4) в полуширину и сдвиг центров линий. В данной статье использовались оценки средней поляризуемости H<sub>2</sub>O по формуле [15]:

$$\alpha(\nu_1\nu_2\nu_3) = \alpha_e + \alpha_1\nu_1 + \alpha_2\nu_2 + \alpha_3\nu_3. \quad (12)$$

Здесь  $\alpha_e$  — поляризуемость H<sub>2</sub>O в основном состоянии. Коэффициенты разложения (12) определены в [15] из решения обратной задачи:  $\alpha_1 = 0,270 \pm 0,024$ ,  $\alpha_2 = 0,178 \pm 0,036$ ,  $\alpha_3 = 0,390 \pm 0,025$ .

В [23] показано, что при возбуждении колебаний  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  наблюдается увеличение полуширин линий (примерно на 12% в полосе  $6\nu_1$  по сравнению с полушириной тех же линий во вращательной полосе) вследствие возрастания поляризуемости в возбужденных состояниях. Таким образом, адиабатический

сдвиг уровней при столкновениях, определяемый разностью средних поляризуемостей в (4), приводит к возрастанию коэффициентов уширения линий и сильному изменению коэффициентов сдвига.

В [23] использовался вариант Робера — Бонами теории ударного уширения с эффективным вращательным гамильтонианом Уотсона. Ранее проводились расчеты полуширин и сдвигов центров линий H<sub>2</sub>O [13–16] с использованием теории Андерсона и эффективного вращательного гамильтониана Уотсона. Однако совместное влияние всех факторов колебательного возбуждения молекулы H<sub>2</sub>O — перестройки вращательного спектра и немонотонного поведения среднего дипольного момента, возрастания поляризуемости — на полуширину и сдвиг центров линий не изучалось.

Таким образом, предварительный анализ показывает, что основными факторами внутримолекулярной динамики H<sub>2</sub>O, влияющими на полуширину, являются изменение вращательного энергетического спектра, обусловленного  $\Delta k$ -эффектом и центробежным искажением, а также изменение молекулярных характеристик, т.е. среднего дипольного момента и поляризуемости при сильном колебательном возбуждении. Наиболее существенное влияние на сдвиг центров линий оказывает изменение средней поляризуемости поглощающей молекулы. Как следствие, полуширина и сдвиг центров одних и тех же линий H<sub>2</sub>O давлением N<sub>2</sub> в полосах типа  $n\nu_2$ , в полосах  $\nu_1$ ,  $3\nu_1 + \nu_3$  могут различаться на десятки процентов по величине, а сдвиг центров линий — и по знаку. Значительная зависимость коэффициентов сдвига H<sub>2</sub>O от колебательных квантовых чисел продемонстрирована ранее расчетами в [13–16, 23] и экспериментально подтверждена в [15, 17].

## 2. Результаты и обсуждение

Предварительный анализ показывает, что различные факторы внутримолекулярных взаимодействий по-разному влияют на полуширину и сдвиг центров линий водяного пара, увеличивая или уменьшая их. Для получения более определенных выводов нами проведен численный анализ влияния колебательного возбуждения молекулы H<sub>2</sub>O на коэффициенты уширения и сдвига центров линий полосы  $3\nu_1 + \nu_3$  (изгибное колебание не возбуждено) и полос  $n\nu_2$  (возбуждено только изгибное колебание). При этом учитываются все основные факторы — центробежный эффект и изменение дипольного момента, средней дипольной поляризуемости. Рассматривается случай уширения давлением азота, проводится сравнение с экспериментальными данными [17].

### 2.1. Расчеты полуширин и сдвигов центров линий H<sub>2</sub>O в полосе $3\nu_1 + \nu_3$

Вычисления полуширины и сдвига центров линий полосы  $3\nu_1 + \nu_3$  H<sub>2</sub>O давлением N<sub>2</sub> проводились по методике, представленной формулами (1)–(6). Уровни энергии и волновые функции вычислены с эффективным вращательным гамильтонианом (7)–(11).

Спектроскопические постоянные состояния (301)  $\text{H}_2\text{O}$ , использованные в данной статье, были получены О.В. Науменко. В расчетах использованы также средние значения дипольного момента молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , вычисленные с высокоточными вариационными волновыми функциями [22]. Поляризуемость состояния (301)  $\text{H}_2\text{O}$  определена ранее в [15]. Результаты расчетов представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Сравнение рассчитанных и измеренных полуширин линий  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  в полосе  $3\nu_1 + \nu_3$

$JK_aK_c - J'K'_aK'_c$	Расчет 1	Расчет 2	Эксперимент
615–514	0,1049	0,1002	0,0965
532–431	0,0971	0,1011	0,0991
716–707	0,0796	0,0823	0,0817
523–422	0,108	0,1073	0,1063
514–413	0,110	0,1082	0,105
422–321	0,1078	0,1066	0,1063
413–312	0,1118	0,1076	0,0965
524–505	0,0966	0,1023	0,1034
423–404	0,1052	0,1034	0,0978
321–220	0,107	0,1062	0,1053
101–202	0,1183	0,1177	0,115
212–313	0,1163	0,1182	0,1193
313–414	0,1068	0,1038	0,0989
717–818	0,0622	0,0805	0,0562
404–505	0,1029	0,1012	0,0944
221–322	0,0999	0,0948	0,0935
331–330	0,0779	0,0834	0,0823
514–615	0,1026	0,0988	0,0942

Таблица 3

Сравнение рассчитанных и измеренных сдвигов центров линий  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  в полосе  $3\nu_1 + \nu_3$

$JK_aK_c - J'K'_aK'_c$	Расчет 1	Расчет 2	Эксперимент
414–413	-0,0129	-0,0141	-0,0155
422–321	-0,0091	-0,0098	-0,0106
423–322	-0,0110	-0,0108	-0,0105
404–303	-0,0127	-0,0128	-0,0132
414–313	-0,0127	-0,0131	-0,0133
532–533	-0,0128	-0,0133	-0,0142
111–212	-0,0083	-0,0097	-0,0101
212–313	-0,0082	-0,0088	-0,0096
220–321	-0,0099	-0,0089	-0,0085
322–423	-0,0122	-0,0125	-0,0128
422–523	-0,0120	-0,0128	-0,0135
330–331	-0,0117	-0,0097	-0,008
541–542	-0,0186	-0,0196	-0,0191
542–541	-0,0166	-0,0191	-0,0176
414–515	-0,0084	-0,0089	-0,0101
404–505	-0,0065	-0,0069	-0,0074
505–606	-0,0090	-0,0096	-0,0116
616–717	-0,0136	-0,0142	-0,0172

Представляет определенный интерес провести сравнение результатов расчета по модели Уотсона (расчет 1) и Паде–Бореля (расчет 2) в табл. 2, 3.

Отметим, что при использовании различных методов вычисления частоты вращательных переходов в (5) могут различаться на величину от 5 до 40  $\text{см}^{-1}$ . Например, для переходов с уровней, имеющих квантовое число  $J = 3, 4$ , различия не превышают 5  $\text{см}^{-1}$ , но достигают величины 30–40  $\text{см}^{-1}$  для  $J = 7, K_a = J$ .

Это приводит к тому, что вычисленные коэффициенты уширения отличаются приблизительно на 15%.

В табл. 2 второй столбец (расчет 1) – полуширины линий, рассчитанные с гамильтонианом Уотсона, третий столбец (расчет 2) – полуширины, рассчитанные с использованием модели Паде–Бореля, четвертый – измеренные в [17]. Анализ результатов расчетов коэффициентов уширения с различными представлениями эффективного вращательного гамильтониана показал, что для расчета 1 стандартное отклонение от эксперимента составляет 15% для 65% линий; для расчета 2 стандартное отклонение составляет 10% для 90% линий. Таким образом, использование преобразованного по Паде–Борелю гамильтониана (7)–(11) приводит к более точному определению полуширин, чем гамильтониан Уотсона (7).

В табл. 3 второй столбец (расчет 1) – рассчитанные с гамильтонианом Уотсона сдвиги центров линий, третий столбец (расчет 2) – рассчитанные с моделью Паде–Бореля, четвертый – измеренные [17]. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными показало, что для расчета 1 стандартное отклонение составляет 15% для 65% линий; для расчета 2 стандартное отклонение составляет 10% для 80% линий. Таким образом, преобразованный по Паде–Борелю гамильтониан приводит к более точному расчету коэффициентов уширения и сдвига линий  $\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 2 приведено сравнение расчета 1, расчета 2 и экспериментальных данных для полуширин линий  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  в полосе  $3\nu_1 + \nu_3$ .

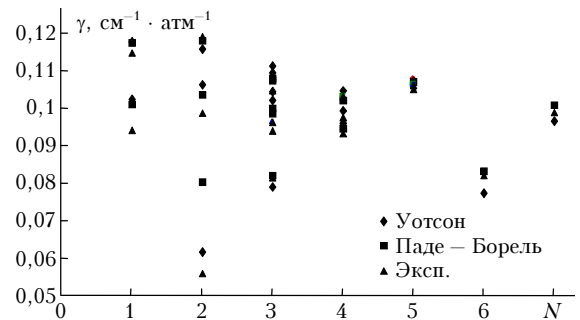


Рис. 2. Зависимость полуширин линий  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  в полосе  $3\nu_1 + \nu_3$  от квантового числа  $N = J + K_a - K_c + 1$

На рис. 3 приведено сравнение расчета 1, расчета 2 и эксперимента для сдвига центров линий  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  в полосе  $3\nu_1 + \nu_3$ .

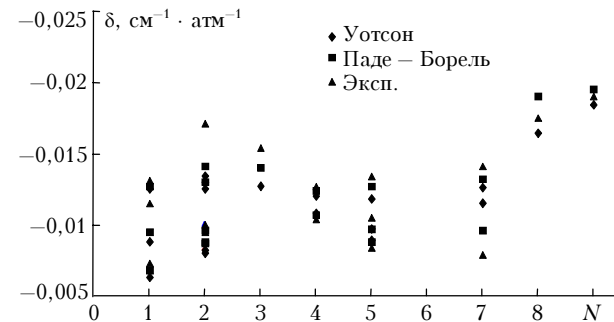


Рис. 3. Зависимость сдвига центров линий  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  в полосе  $3\nu_1 + \nu_3$  от квантового числа  $N = J + K_a - K_c + 1$

## 2.2. Колебательная зависимость полуширин линий $\text{H}_2\text{O}$ изгибных полос $\nu_2$ ( $n = 0, 1, \dots, 12$ )

Как известно, в молекуле воды наблюдается аномальный центробежный эффект, сильно влияющий на положение и интенсивности линий. Центробежное искажение изменяет волновые функции и относительное расположение вращательных подуровней, и, таким образом, оно может изменить частоты и вероятности переходов, наведенных столкновениями. В свою очередь, изменение этих величин может изменить коэффициенты уширения и сдвига линий.

Здесь необходимо отметить, что в спектре водяного пара в ближней ИК- и видимой областях наблюдается довольно большое число линий в полосах  $5\nu_2$ ,  $6\nu_2$  и даже  $10\nu_2$  [24].

Ранее, в [13], были проведены оценки влияния центробежного искажения на уширение линий полос типа  $\nu_2$  ( $n = 0, 1, \dots, 5$ ) и было показано, что оно может приводить к некоторому сужению спектральных линий. Однако другие эффекты, обусловленные возбуждением «мягкого» изгибного колебания в [13], не учитывались. В частности, не учитывалось изменение дипольных моментов и поляризуемости в состояниях  $(0n0)$ , для вычисления уровней энергии и волновых функций использовался эффективный вращательный гамильтониан Уотсона. Расчеты в [13] проводились методом Андерсона – Тсао – Карнатта.

В данной статье расчеты проведены в рамках метода [19, 20], не использующего приближение прерывания. Уровни энергии и волновые функции определялись с гамильтонианом (8)–(11), учитывающим возможную расходимость вычислений, обусловленную сильным центробежным эффектом. Использованы средние значения оператора дипольного момента  $\text{H}_2\text{O}$ , рассчитанные с высокоточными вариационными волновыми функциями в [22]. Спектроскопические постоянные изгибных состояний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  взяты из [21]. Средняя поляризуемость  $\text{H}_2\text{O}$  определялась по формуле (12).

Типичные результаты расчета приведены на рис. 4. Расчеты показывают, что изменение полуширин линий в полосах  $\nu_2$ ,  $2\nu_2$  не превышает 12–15%, однако для тех же линий в полосах  $6\nu_2$ ,  $7\nu_2$  сужение может достигать 25%. Полученные нами расчетные значения хорошо согласуются с измерениями полуширин для линий полосы  $3\nu_2$  [2] и с расчетными значениями [13] для линий полос  $4\nu_2$ ,  $5\nu_2$ .

Можно отметить, что полуширины немонотонно зависят от квантового числа изгибного колебания. Наблюдается явная корреляция между полуширинами линий и средними значениями дипольного момента в состояниях  $(0n0)$  (см. рис. 1 и 4). Для всех рассчитанных линий коэффициенты уширения минимальны при  $n = 7$ , колебательное состояние  $(070)$  оказывается близким по энергии к барьеру к линейности функции потенциальной энергии. Для колебательного состояния  $(070)$  средний дипольный момент равен 1,3 Д, что на 12% меньше, чем для основного колебательного состояния. Для состояний выше барьер

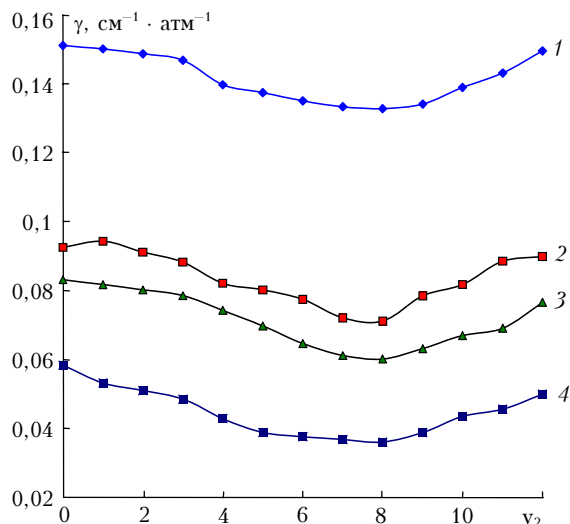


Рис. 4. Зависимость полуширин линий  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  от квантового числа  $\nu_2$  изгибного колебания: 1 – 110–221; 2 – 531–660; 3 – 713–880; 4 – 661–752

ера к линейности коэффициенты уширения возрастают при дальнейшем возбуждении изгибного колебания.

Немонотонная зависимость коэффициентов уширения от колебательного квантового числа  $\nu_2$  объясняется двумя основными факторами. Во-первых, уменьшение дипольного момента приводит к уменьшению силы диполь-квадрупольного взаимодействия и уменьшению полуширин линий. Поскольку поляризуемость молекулы увеличивается незначительно [см. (12)], то адиабатическая часть полуширины увеличивается также незначительно. Во-вторых, сильное изменение вращательной  $A$  и центробежной  $\Delta_k$  постоянных приводит к тому, что вращательный спектр становится подобным спектру сплюснутого симметричного волчка. При этом только несколько вращательных переходов могут давать вклад в неадиабатическую часть полуширины. Как следствие, полуширины линий уменьшаются при  $\nu_2 \leq 7$ .

Для больших значений  $\nu_2$  дипольный момент возрастает, растет и поляризуемость молекулы. Это приводит к увеличению коэффициентов уширения, поскольку вклад центробежного эффекта для таких состояний достигает своего максимального значения и уже не меняется.

### Заключение

В данной работе исследовано влияние особенностей внутримолекулярной динамики молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и колебательного возбуждения на коэффициенты уширения и сдвига линий. Представлены результаты расчетов для полос двух типов: составные полосы, связанные с возбуждением валентных колебаний,  $3\nu_1 + \nu_3$  и «изгибные» полосы  $\nu_2$  ( $n = 0, 1, \dots, 12$ ). Рассматривается уширение давлением  $\text{N}_2$  при учете основных межмолекулярных взаимодействий и внутримолекулярных факторов, связанных с колебательным возбуждением.

Анализ результатов расчетов, сравнение с имеющимися экспериментальными данными позволяют сделать следующие выводы.

Поскольку внутримолекулярная динамика высоковозбужденной молекулы  $H_2O$  существенно отличается от динамики нижних КВ-состояний, то наблюдается достаточно сильная зависимость полуширин линий от колебательных квантовых чисел. Эта зависимость обусловлена несколькими факторами. Для полос, связанных с возбуждением только валентных колебаний, основной вклад дают адиабатический эффект и различие поляризуемостей в возбужденных и основном колебательных состояниях [23]. Однако для линий полос, обусловленных возбуждением изгибного колебания, весьма существенное значение имеет центробежное искажение молекулы. Расчеты показывают, что центробежный эффект приводит к определенному «сужению» линий [13].

При расчетах полуширин и сдвигов центров линий  $H_2O$  высоких КВ-полос необходимо учитывать возможную расходимость рядов эффективного вращательного гамильтониана. Применение метода суммирования Паде – Бореля значительно улучшает согласие с экспериментальными значениями.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. О.В. Науменко за предоставление неопубликованных результатов для состояния (301)  $H_2O$ .

Статья выполнена при поддержке программы отделения физических наук РАН № 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. *Bernath P.* The spectroscopy of water vapour: experiment, theory and applications // *Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 1501–1509.
2. *Toth R.A.* Measurements and analysis (using empirical functions for widths) of air- and self-broadening parameters of  $H_2O$  // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2005. V. 94. N 1. P. 1–50.
3. *Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Benner D.C., Birk M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Jr., Chance K., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gama-che R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N., Toth R.A., Vander Auwera J., Varanasi P., Wagner G.* The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2005. V. 96. N 3. P. 139–204.
4. *Jacquinet-Husson N., Scott N.A., Chédin A., Garceran K., Armante R., Chursin A.A., Barbe A., Birk M., Brown L.R., Camy-Peyret C., Claveau C., Clerbaux C., Coheur P.F., Dana V., Daumont L., Debacker-Barilly M.R., Flaud J.M., Goldman A., Hamdouni A., Hess M., Jacquemart D., Köpke P., Mandin J.-Y., Massie S., Mikhailenko S., Nemtchinov V., Nikitin A., Newnham D., Perrin A., Perevalov V.I., Regalia-Jarlot L., Rublev A., Schreier F., Schult L., Smith K.M., Tashkun S.A., Teffo J.L., Toth R.A., Tyuterev V.I.G., Vander Auwera J., Varanasi P., Wagner G.* The 2003 edition of the GEISA/IASI spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2004. V. 95. N 4. P. 429–467.
5. *Быков А.Д., Воронин Б.А., Науменко О.В., Синуца Л.Н., Фирсов К.М., Чеснокова Т.Ю.* Вклад слабых линий поглощения водяного пара в ослабление ко-

ротковолнового излучения // *Оптика атмосф. и океана.* 1999. Т. 12. № 9. С. 288–293.

6. *Воронин Б.А., Чеснокова Т.Ю., Серебренников А.Б.* Оценка роли слабых линий поглощения водяного пара в переносе солнечного излучения // *Оптика атмосф. и океана.* 2001. Т. 14. № 9. С. 788–791.
7. *Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N.* A high accuracy computed water line list // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2006. V. 368. P. 1087–1095.
8. *Gordov E.P., Lykosov V.N., Fazliev A.Z.* Web portal on environmental sciences «ATMOS» // *Adv. in Geophys. Sci.* 2006. V. 8. N 1. P. 33–38.
9. *Быков А.Д., Синуца Л.Н., Стариков В.И.* Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. С. 224–239.
10. *Polyansky O.L.* One-dimensional approximation of the effective rotational Hamiltonian of the ground state of the water molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 112. P. 79–87.
11. *Carter S., Handy N.C.* The variational method for the calculation of rovibrational energy levels // *Comput. Phys. Rep.* 1986. V. 5. P. 115–172.
12. *Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Mishina T.M., Sinit-sa L.N., Barber R.J., Tennyson J., Tolchenov R.N.* Water vapor line pressure broadening and shift calculations with exact vibration-rotation wave functions // *The twentieth colloquium on high resolution molecular spectroscopy.* Dijon, September 3–7, 2007. P. 208–209.
13. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Стройнова В.Н.* Анализ влияния колебательного возбуждения на полуширины линий  $H_2O$  полос  $\nu_2$  // *Оптика и спектроскопия.* 1988. Т. 64. Вып. 6. С. 517–520.
14. *Стройнова В.Н.* Расчеты коэффициентов уширения линий поглощения  $H_2O$  в диапазоне 13550–13950  $cm^{-1}$  // *Оптика атмосф. и океана.* 2005. Т. 18. № 9. С. 820–824.
15. *Гроссман В.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д., Капитанов В.А., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Синуца Л.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А.* Экспериментальное и теоретическое исследование сдвигов линий  $H_2O$  давлением  $N_2$ ,  $O_2$  и воздуха // *Оптика атмосф.* 1990. Т. 3. № 7. С. 675–690.
16. *Быков А.Д., Стройнова В.Н.* Сдвиг центров линий поглощения  $H_2O$  в диапазоне 13550–13950  $cm^{-1}$  // *Оптика атмосф. и океана.* 2006. Т. 19. № 1. С. 31–38.
17. *Grossmann B.E., Browell E.V.* Water vapour line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720 nm wavelength region // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 138. P. 562–595.
18. *Labany 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. P. 4256–4267.
19. *Leavitt R.P.* Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry: An irreducible tensor approach // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 5432–5450.
20. *Черкасов М.Р.* Формализм квантовомеханического оператора Лиувилля в расчетах релаксационных параметров. Препр. / ИОА СО АН СССР (Томск). 1975. № 26. 47 с.
21. *Быков А.Д., Воронин Б.А., Воронина С.С.* Оценки вращательных постоянных для колебательных состояний типа  $(0V_20)$  молекулы воды // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15. № 12. С. 1051–1055.
22. *Mengel M., Jensen P.* A theoretical study of the Stark effect in triatomic molecules: Application to  $H_2O$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 169. N 2. P. 73–91.

23. Gamache R.R., Hartmann J.M. Collisional parameters of H<sub>2</sub>O lines: effects of vibrations // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2004. V. 83. P. 119–147.

24. Bykov A., Naumenko O., Sinitza L., Voronin B., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Lanquetin R. High-Order resonances in the water molecule // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 205. N 1. P. 1–8.

*A.D. Bykov, D.S. Emelyanov, V.N. Stroynova.* **Width and lineshift coefficients of H<sub>2</sub>O lines under the strong vibrational excitation.**

The influence of the intramolecular interactions on the relaxation parameters of H<sub>2</sub>O molecule absorption lines induced by N<sub>2</sub> pressure was investigated. It was calculated, how the anomalous centrifugal distortion effect, the variations of mean dipole moment, and the polarizability affect on H<sub>2</sub>O halfwidths and lineshifts under strong vibrational excitation. Calculations were performed within the framework of Korf – Leavitt – Cherkasov impact theory, when both real and imaginary parts of the interruption function were included. To improve the convergence of the perturbation theory series, represented the effective rotational Hamiltonian matrix elements, the Pade – Borel summation method was used. The calculated halfwidths and lineshifts were compared with the experimental ones for the lines of 3ν<sub>1</sub> + ν<sub>3</sub> band.