

А.Д. Быков, Н.Н. Лаврентьева, Л.Н. Сеница, А.М. Солодов

Влияние внутримолекулярных резонансов на интерференцию спектральных линий водяного пара

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 23.08.2001 г.

Анализируются интерференции линий в ИК-спектрах водяного пара, а также связи внутримолекулярных резонансов, таких как резонансы Кориолиса, Ферми, Дарлинг–Деннисона (или более сложных), с нелинейной зависимостью сдвига линий от давления. Представлены результаты расчетов коэффициентов уширения и сдвига, параметров кросс-релаксации в смеси H_2O –воздух, H_2O – N_2 , H_2O – O_2 при температурах 200–300 К для двух линий в области 0,8 мкм ($634 \leftarrow 541$, полоса $8\nu_2$, центр 12414,2027 cm^{-1} и $652 \leftarrow 541$, полоса $3\nu_1 + \nu_2$, центр 12413,9720 cm^{-1}).

Введение

Интерференция спектральных линий в колебательно-вращательных (КВ) спектрах молекулярных газов, вызванная столкновениями, – предмет многих исследований (см., например, [1–10]). Интерференцию следует принимать во внимание при изучении спектров поглощения, излучения или комбинационного рассеяния плотных газов, поглощения в окнах и микроокнах прозрачности, крыльях линии. Исследование влияния интерференции на спектроскопические параметры линий представляет несомненный интерес при решении задач, связанных с лазерным зондированием; в частности, эффект интерференции должен быть исследован для атмосферных газов H_2O , CO_2 , CH_4 и других в смеси с азотом и кислородом при температурах 200–300 К.

Необходимо отметить, что спектры водяного пара в области 0,8 мкм образованы переходами на высоковозбужденные колебательно-вращательные состояния, для которых внутримолекулярные резонансы весьма значительны. В частности, для рассматриваемых здесь двух переходов резонансное перемешивание составляет 40%. При расчетах использовалась методика [8, 9], рассматривающая интерференцию в рамках метода возмущений. В ударном приближении проведены вычисления матричных элементов релаксационного оператора [7], причем учитывалось только диполь-квадрупольное взаимодействие, дающее наибольший вклад. В отличие от других работ, посвященных оценкам интерференции в молекуле H_2O , например [5], учитывается резонансное перемешивание волновых функций верхних состояний КВ-переходов.

Проведенные вычисления показали, что при сравнительно небольших давлениях влияние интерференции на сдвиг центра мало для подавляющего большинства линий водяного пара, однако для линий, верхние КВ-состояния которых находятся в сильном

резонансе, оно может быть существенным. Таким образом, имеется связь внутримолекулярных резонансов различных типов, проявляющихся как результат аномально сильного колебательно-вращательного взаимодействия и интерференции, возникающей в результате возмущения стационарных состояний молекулы столкновениями. Интерференция линий приводит к искажению лоренцевской формы контура, нелинейной зависимости сдвига от давления и к увеличению поглощения в микроокнах прозрачности. Влияние на атмосферное пропускание составляет 3% для однородных приземных трасс.

1. Основные соотношения теории ударного уширения интерферирующих линий

В ударном приближении, когда длительность столкновений мала по сравнению с временем свободного пробега, коэффициент поглощения $\alpha(\sigma)$ молекулярного газа парциальной плотности n_a на частоте σ можно представить в виде [8]:

$$\alpha(\sigma) = (8\pi^2\sigma) / (3hc) n_a \text{Im} I(\sigma);$$

$$I(\sigma) \sim \text{Tr} [d (\hat{\sigma} - \hat{L}_s - \hat{W})^{-1} d \rho^s]; \quad (1)$$

$$\hat{W} \sim \langle \text{Tr} [(1 - U \otimes U^+) \rho^b] \rangle.$$

Здесь d и ρ^s – оператор дипольного момента и статистический оператор поглощающей молекулы; $\hat{\sigma}$, \hat{L}_s , \hat{W} – лиувиллианы частоты, свободной молекулы и релаксационный оператор соответственно; угловыми скобками обозначено усреднение по состояниям термостата (матрица плотности ρ^b) и столкновениям; U – двухчастичная матрица рассеяния; произведение $U \otimes U^+$ понимается в лиувилевском смысле. Для

определения коэффициента поглощения необходимо определить матрицу рассеяния, найти обратную матрицу релаксационного оператора и провести вычислительные операции.

Хорошо известно, что в случае, когда недиагональными элементами релаксационного супероператора можно пренебречь, обращение матрицы выполняется тривиально и коэффициент поглощения представляется суммой вкладов отдельных линий, имеющих дисперсионную форму контура. Когда недиагональные элементы релаксационного супероператора сравнимы с диагональными, возникает интерференция линий – взаимное влияние друг на друга поглощения на отдельных переходах, которое можно интерпретировать как «переброс» поглощения с одного перехода на другой [12]. Интерференция может приводить к сильному отклонению от дисперсионной формы контура, изменению коэффициентов уширения, нелинейной зависимости сдвига центров линий от давления.

В дальнейшем будем рассматривать случай слабой интерференции, когда недиагональные элементы релаксационного оператора по абсолютной величине много меньше диагональных. При этом для вычисления обратного оператора в (1) можно использовать теорию возмущений и разложения в ряды. В этом случае спектральная функция $I(\sigma)$ представляется суммой вкладов отдельных линий, нумеруемых индексом k (квантовые числа начального и конечного состояний, переход обозначаются $i_k \rightarrow f_k$), которые могут быть представлены в виде [8, 9]:

$$\text{Im } I_k(\sigma) = \rho_k d_k^2 \times \frac{P_b \gamma_k + (\sigma - \sigma_k - P_b \delta_k - P_b^2 \text{Re}\Delta_k) (P_b Y_k)}{(\sigma - \sigma_k - P_b \delta_k - P_b^2 \text{Re}\Delta_k)^2 + (P_b \gamma_k)^2}, \quad (2)$$

где P_b – давление уширяющего газа (рассматривается бинарная смесь); γ_k и δ_k – коэффициенты уширения и сдвига;

$$W_{kk} = iP_b \gamma_k - P_b \delta_k; \quad Y_k = 2 \sum_{l \neq k} \frac{d_l \text{Re } W_{lk}}{d_k \sigma_l - \sigma_k}; \quad (3)$$

$$\text{Re}\Delta_k = 2 \sum_{l \neq k} \frac{\text{Re } W_{kl} \text{Re } W_{lk}}{\sigma_l - \sigma_k}. \quad (4)$$

В (2) и (3) ρ_k и d_k – заселенность нижнего уровня перехода, соответствующего линии с номером k , и матричный элемент оператора дипольного момента ($\langle i_k | d | f_k \rangle$); σ_k – вакуумное значение центра линии; W_{kl} – матричный элемент $\langle i_k i_l | W | f_k f_l \rangle$ релаксационного оператора, связывающий линии с номерами k и l .

В качестве примера на рис. 1 представлен контур (2) для отдельной линии, который содержит лоренцевское и дисперсионное слагаемые и является асимметричным. Как легко можно определить из (2), наблюдаемый сдвиг максимума коэффициента поглощения

$\Delta\sigma_k^{\text{exp}}$ отдельной линии определяется соотношением из [8]:

$$\Delta\sigma_k^{\text{exp}} = P_b \delta_k + P_b^2 [(1/2) \gamma_k Y_k + \text{Re}\Delta_k] + O(P_b^3). \quad (5)$$

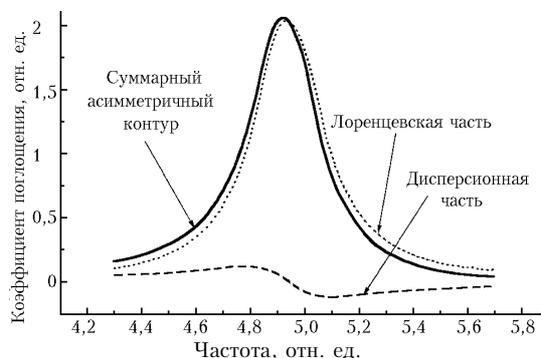


Рис. 1. Асимметричный контур отдельной линии (формула (2)), содержащий лоренцевское и дисперсионное слагаемые

В общем случае выражение для контура линии содержит также слагаемые, определяющие квадратичную зависимость полуширины от давления, однако, как показано в [8], они являются малыми и в (2) не учитываются. При наличии интерференции коэффициент сдвига линии квадратично зависит от давления буферного газа, нелинейная зависимость определяется недиагональными матричными элементами релаксационного оператора.

Вычисление матричных элементов W_{kl} проводилось по теории возмущений [8, 9], при этом для малых прицельных расстояний b применялось приближение прерывания [11], согласно которому матрица релаксационного оператора при $b < b_0$ (радиус прерывания теории АТС [11]) становится диагональной. Тогда

$$\gamma_k + i\delta_k = \frac{n}{c} \sum_2 \rho(2) \int_0^\infty dv v F(v) \times \left[b_0^2/2 + \int_{b_0}^\infty db b S(b) \right]; \quad (6)$$

$$W_{kl} = \frac{n}{c} \sum_2 \rho(2) \int_0^\infty dv v F(v) \int_{b_0}^\infty db b \Theta(b); \quad (7)$$

$$S(b) = S_1(b) + S_2(b) + \dots, \quad \Theta(b) = \Theta_1(b) + \Theta_2(b) + \dots \quad (8)$$

В (6)–(8) квантовые числа ради простоты опущены; $F(v)$ – функция распределения Максвелла, индекс 2 обозначает состояния уширяющей молекулы и $\rho(2)$ есть заселенность уровня 2; $S_1(b)$ и $S_2(b)$ – хорошо известные функции прерывания АТС. Для случая уширения линий H_2O азотом и кислородом они имеют вид

$$S_1(b) = \frac{3\pi\alpha_2}{8\hbar v b^5} \left[(\mu_i^2 - \mu_f^2) + \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} (\alpha_i - \alpha_f) \right];$$

$$S_2(b) = \frac{1}{25\hbar^2 v^2 b^{2(l_1+l_2)}} \times \quad (9)$$

$$\times \sum_{2'} Q^2(22') \left[\sum_{i'} D^2(ii'_1) f(k_{ii'22'}) + (i \rightarrow f) \right],$$

где $\mu_i^2, \mu_f^2, \alpha_i, \alpha_f$ – средние значения квадратов дипольного момента и поляризуемости в колебательных состояниях i и f ; I_1, I_2 – потенциалы ионизации; α_2 – поляризуемость уширяющей молекулы; $Q^2(22')$ – силы квадрупольных переходов в N_2 (или O_2). $\Theta_1(b)$ и $\Theta_2(b)$ есть аналогичные функции прерывания для недиагональных матричных элементов супероператора W [7]:

$$\Theta_2(b) = \frac{1}{25\hbar^2 v^2 b^6} \sum_{2'} Q^2(22') \times$$

$$\times \left[\sum_i D(ii') D^*(ii'') \varphi(k_{ii'22'}, k_{ii''22'}) \delta_{ff'} \delta_{j_i' j_i''} + \right.$$

$$\left. + \sum_f D(ff') D^*(ff'') \varphi(k_{ff'22'}, k_{ff''22'}) \delta_{ii'} \delta_{j_{f'} j_{f''}} \right]; \quad (10)$$

$D(ii' | l)$ – приведенные матричные элементы дипольного момента H_2O . В формулах (9) и (10) $f_{l_1 l_2}(k)$, $\varphi_{l_1 l_2}(k, k')$ обозначают так называемые резонансные функции; резонансные параметры

$$k_{ii'22'} = (2\pi c b) / [v (\omega_{ii'} + \omega_{22'})] \quad (11)$$

зависят от частот виртуальных переходов в поглощающей и уширяющей молекулах.

2. Столкновительная интерференция в ИК-спектрах водяного пара

Численные оценки эффекта интерференции в парах воды, проведенные ранее в [5], показали, что влияние интерференции на уширение весьма мало и может не учитываться, по крайней мере для линий вращательного спектра. Слабое влияние интерференции обусловлено тем, что H_2O является легким асимметричным волчком с малыми моментами инерции и, следовательно, большими расстояниями между вращательными уровнями энергии. Вследствие этого частоты переходов $\omega_{ff'}$, $\omega_{ff''}$ в (10) сильно различаются и резонансные функции

$$\varphi_{l_1 l_2}(k_{ff'22'}, k_{ff''22'}) \quad (12)$$

и недиагональные матричные элементы релаксационного оператора оказываются малыми величинами.

Однако в [5] анализ был проведен для линий вращательного спектра H_2O , и его результаты не могут быть применены для переходов на возбужденные колебательные состояния. Действительно, для переходов в ИК-области, и в особенности в ближней ИК-или видимой областях, вращательный энергетический спектр «уплотняется», кроме того, колебательная

зависимость молекулярных постоянных, т.е. вращательных, центробежных параметров дипольного момента и т.д., а также случайные резонансы Кориолиса, Ферми и Дарлинг–Деннисона, возникающие между близкими по энергии вращательными подуровнями различных колебательных состояний, могут оказаться весьма существенными факторами.

2.1. Связь между интерференцией линий и случайными резонансами

Хорошо известно, что функция прерывания первого порядка $S_1(b)$ является чисто мнимой величиной и определяется изотропной составляющей межмолекулярного потенциала [13]. Эта часть функции $S(b)$ дает основной вклад в сдвиг линий H_2O в ближнем ИК- и видимом диапазонах [13]. Анизотропная часть межмолекулярного взаимодействия (диполь-квадрупольный потенциал в случае H_2O-N_2 или H_2O-O), определяет уширение линий и приводит к сравнительно небольшому сдвигу центров линий вращательного спектра.

Недиагональные матричные элементы релаксационного оператора определяются, как правило, анизотропным потенциалом, изотропная часть межмолекулярного взаимодействия и слагаемое $\Theta_1(b)$ в некоторых случаях вызывают интерференцию колебательных полос [12], но в общем случае дают малый вклад в интерференцию отдельных КВ-линий воды. Поэтому дальнейший анализ проведем для случая, когда слагаемое $\Theta_2(b)$ и диполь-квадрупольное взаимодействие являются основными, но при вычислении сдвигов линий учтем изотропную составляющую индукционного и дисперсионного потенциалов.

Согласно (10) квантовые числа интерферирующих линий во втором порядке теории возмущений должны удовлетворять определенным правилам отбора. А именно, верхние состояния соответствующих переходов должны иметь одинаковые квантовые числа j , остальные квантовые числа, колебательные (которые в совокупности будем обозначать $V(v_1, v_2, v_3$ для H_2O) и вращательные – R ($\equiv K_a, K_c$), могут быть различными. Интерференция может наблюдаться для переходов с одного и того же нижнего состояния¹. На рис. 2 представлена соответствующая схема переходов и взаимодействий. Анализ формул (10), (11) приводит к следующим условиям.

А. Поскольку верхние состояния должны быть связаны дипольными переходами на общее «промежуточное» состояние, то они должны быть одного типа симметрии, причем $J_{f'} = J_{f''}$.

Б. Из соотношений (10) и (11) следует, что верхние состояния должны быть близкими по энергии, поскольку резонансные функции $\varphi_{l_1 l_2}(k, k')$ быстро

¹ Эффектами интерференции, связанными с основным колебательным состоянием, в случае H_2O можно пренебречь, поэтому в квадратных скобках формулы (10) необходимо оставить только одно второе слагаемое.

убывают при возрастании разности $|k - k'|$, следовательно, частоты $\omega_{ff'22'}$, $\omega_{ff''22'}$ должны быть близкими по величине и разность $\Delta E = E_{f'} - E_{f''}$ должна быть мала.

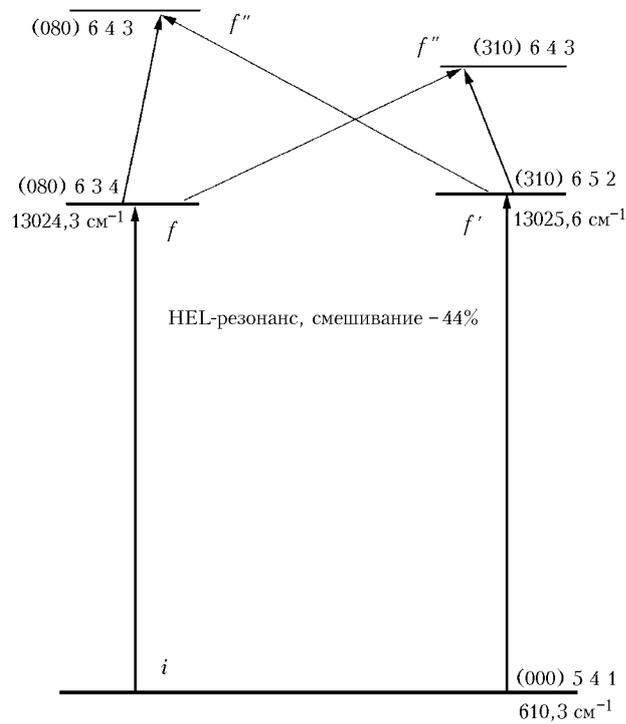


Рис. 2. Схема вращательных уровней энергии для двух линий: [6 5 2 5 4 1] (310) и [6 3 4 5 4 1] (080). Вращательные уровни [6 5 2] (310) и [6 3 4] (080) связаны HEL (Highly Exited Local)-резонансом

3. Приведенные матричные элементы дипольного момента $D(ff'|l_1)$ и $D^*(ff''|l_1)$, соответствующие переходам с общего «промежуточного» уровня f на интерферирующие состояния f' и f'' , должны быть достаточно большими, чтобы вызвать интерференцию. Поэтому волновые функции $\Psi_{f'}$, $\Psi_{f''}$ и дипольный момент должны иметь значительную область перекрытия. В легких многоатомных молекулах, подобных H_2O , имеющих большие частоты колебаний и большие вращательные постоянные, такое перекрытие близких уровней одной симметрии возможно, если только они, во-первых, принадлежат различным колебательным состояниям и, во-вторых, связаны каким-либо случайным резонансом с большой степенью перемешивания волновых функций. Волновые функции двух резонирующих состояний можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= c\Phi_1 + s\Phi_2, \\ \Psi_2 &= -s\Phi_1 + c\Phi_2; \end{aligned} \quad (13)$$

$$c = \cos(\beta), \quad \beta = \arctg 2H_{12}/(H_{11} - H_{22}).$$

Здесь H_{11} , H_{22} , H_{12} – матричные элементы молекулярного гамильтониана, вычисленные с волновыми функциями Φ_m безрезонансного приближения. Вычисляя далее приведенные матричные элементы с

волновыми функциями (13) и их произведение во втором слагаемом в квадратных скобках в (10), можно показать, что

$$D(ff'|1) D^*(ff''|1) = -sc \mu_e^2 |\langle \Phi_1 | K_{xx} | \Phi_1 \rangle|^2. \quad (14)$$

В случае точного резонанса $s = c = \sqrt{2}/2$.

Таким образом, матричные элементы, соответствующие переходам, показанным на рис. 2, являются достаточно большими, пропорциональными постоянному дипольному моменту $\mu_e = -1,8$ Д. Для других переходов, связывающих нерезонирующие уровни, приведенные матричные элементы пропорциональны произвольному дипольному моменту по внутренним координатам и по крайней мере на порядок меньше (наибольшая из производных дипольного момента H_2O 0,16 Д). Следовательно, интерференция должна проявляться для линий, вовлеченных в случайные резонансы, – в этом случае все три вышеприведенных условия выполняются автоматически.

2.2. Расчеты коэффициентов уширения и сдвига, параметров кросс-релаксации для H_2O-N_2 и H_2O-O_2

Тестовые расчеты показали, что для нерезонирующих линий вращательной полосы эффект интерференции весьма мал и приводит к весьма слабой нелинейности – коэффициенты Y_k^0 имеют величину порядка 10^{-4} , что согласуется с данными [5].

Расчеты коэффициентов нелинейной зависимости сдвига от давления Y_k^0 , параметров W_{kl} , полуширин и коэффициентов сдвига были также проведены для двух линий [6 5 2] (000) \leftarrow [5 4 1] (310) и [6 3 4] (000) \leftarrow [5 4 1] H_2O в области 0,8 мкм при уширении азотом и кислородом и давлении до 10 атм. Релаксационные параметры линий в воздухе определялись согласно соотношению

$$X(\text{воздух}) = 0,79 X(N_2) + 0,21 X(O_2), \quad (15)$$

где X – любой из параметров γ_k , δ_k , Y_k^0 , W_{kl} . Вращательные уровни энергии колебательного состояния (080) были взяты из расчета Партриджа и Швенке [15]. Для колебательного состояния (310) они рассчитывались при диагонализации эффективного вращательного гамильтониана. Волновые функции, необходимые для расчета, также определялись как собственные функции эффективного вращательного гамильтониана в безрезонансном приближении. Коэффициент перемешивания (s^2 , см. (14)) был определен по наблюдаемым интенсивностям линий [14]. Поляризуемости α_{080} и α_{310} были рассчитаны по формуле

$$\alpha_{v_1 v_2 v_3} = \alpha_{000} + \alpha_1 v_1 + \alpha_1 v_2 + \alpha_1 v_3, \quad (16)$$

коэффициенты α_i , определяющие ее колебательную зависимость, взяты из [13]. Остальные параметры, использованные для расчетов, представлены в

табл. 1. Результаты вычислений приведены на рис. 3 и в табл. 2.

Для указанных выше линий, вовлеченных в так называемый HEL-резонанс [14], обусловленный аномально сильным центробежным эффектом в H_2O , наблюдается сильный эффект интерференции – коэффициенты Y_k^0 имеют величину порядка $0,02 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$

Таблица 1
Молекулярные параметры H_2O и N_2 , использованные для расчета

Параметр	H_2O	N_2	O_2
Вращательные и центробежные постоянные, см^{-1}	Из работы [16]	$B_0 - 1,998,$ $D_0 - 5,76 \cdot 10^{-6}$	$B_0 - 1,446,$ $D_0 - 4,84 \cdot 10^{-6}$
Дипольный момент, Д	1,859	0	0
Квадрупольный момент, Д · Å	2,9	3,0	0,8
Поляризуемость, Å ³	14,69	17,6	16,1
Потенциал ионизации, эрг	2,018	2,485	2,003

при комнатной температуре. Для верхних состояний рассматриваемых переходов коэффициент перемещи-

вания волновых функций $s^2 = 0,4$, центры линий различаются только на 1 см^{-1} , что и приводит к большой величине релаксационного параметра. На рис. 3 представлена зависимость сдвига линии от давления азота – она имеет заметную нелинейную зависимость. При давлении около 3 атм поправка, обусловленная

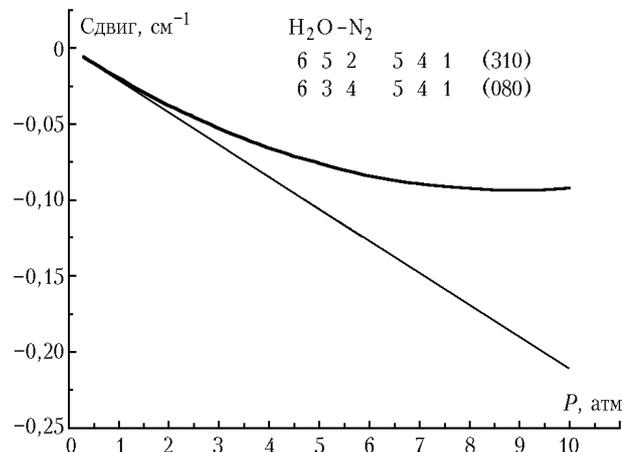


Рис. 3. Зависимость сдвига линии [6 5 2 5 4 1] (310) от давления (нелинейный сдвиг рассчитан по формуле (5))

Таблица 2

Полуширины γ_k , коэффициенты сдвига δ_k , недиагональные матричные элементы W_{kl} , коэффициенты квадратичной зависимости Y_k ($10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$), показатели температурной зависимости n для линий 634 ← 541 полосы $8\nu_2$ (центр 12414,2027 см^{-1}) и 652 ← 541 полосы $3\nu_1 + \nu_2$ (центр 12413,9720 см^{-1}) при уширении N_2 , O_2 и воздухом

Уширяющая молекула	Параметр	Температура, К					n
		200	230	260	297	330	
<i>Линия 634←541 (080)</i>							
N_2	W_{kl}	-4,6	-4,0	-3,5	-3,1	-2,8	0,97
	Y_k	41	35	31	27	24	1,01
	γ_k	79	75	71	67	63	0,47
	δ_k	-49	-40	-34	-28	-24	1,43
O_2	W_{kl}	-3,6	-3,0	-2,6	-2,3	-2,0	1,11
	Y_k	31	26	23	20	17	1,17
	γ_k	34	32	30	28	27	0,47
	δ_k	-73	-63	-55	-48	-43	1,05
Воздух	Y_k	38	33	29	25	22	1,04
	γ_k	69	66	62	59	55	0,47
	δ_k	-54	-45	-38	-32	-28	1,30
<i>Линия 652←541 (310)</i>							
N_2	γ_k	87	81	78	73	70	0,44
	δ_k	-26	-21	-17	-14	-12	1,52
O_2	γ_k	37	34	33	31	30	0,39
	δ_k	-47	-40	-35	-30	-27	1,10
Воздух	γ_k	76	71	68	64	62	0,40
	δ_k	-30	-25	-21	-17	-15	1,43

Примечание. Для линии 652 ← 541 (310) параметры W_{kl} те же, что и для линии 634 ← 541 (080), параметры Y_k имеют противоположный знак.

вторым слагаемым в (5), составляет $0,03 \text{ см}^{-1}$, что может быть легко измерено на современных спектральных приборах.

3. Температурная зависимость параметров кросс-релаксации

Для расчетов атмосферного пропускания необходимо учитывать температурные зависимости параметров контура линии – полуширины и сдвига центра, необходимо также определить и температурную зависимость недиагональных матричных элементов релаксационного оператора. Для этого были проведены расчеты параметров W_{kl} , Y_k , полуширин и сдвигов в температурном интервале 200–330 К.

Показатели температурной зависимости n определялись методом наименьших квадратов по формуле

$$X(T) = X(297) (297/T)^{-n}, \quad (17)$$

где X – один из параметров W_{kl} , Y_k , γ_k , δ_k . Эти величины представлены в табл. 2. Отметим, что параметры кросс-релаксации достаточно сильно возрастают при понижении температуры.

4. Влияние интерференции линий водяного пара на атмосферное пропускание излучения ближнего ИК-диапазона

Для оценки влияния интерференции на функцию поглощения атмосферы проведены расчеты в области $12412\text{--}12415 \text{ см}^{-1}$, в которую попадают две линии с центрами $12414,2027 \text{ см}^{-1}$ и $12413,9720$.

Эти линии соответствуют рассматриваемым здесь переходам $634 \leftarrow 541$ полосы $8\nu_2$ и $652 \leftarrow 541$ полосы $3\nu_1 + \nu_2$. Проведены два расчета, в первом интерференция линий не учитывалась и использовался лоренцевский контур, во втором использовался контур (2), учитывающий интерференцию.

Необходимые параметры взяты из табл. 2, интенсивности линий – из работы [14]. Расчеты проведены для горизонтальной однородной приземной трассы длиной 100–1000 м. При температуре 297 К и давлении воздуха 760 торр учитывалось только поглощение водяным паром.

На рис. 4,а представлена спектральная зависимость атмосферного поглощения, а на рис. 4,б – разность между поглощением, рассчитанным по лоренцевскому контуру и с учетом интерференции.

Расчеты показали, что влияние интерференции невелико – наибольшая добавка составляет 3% на частоте $12414,07 \text{ см}^{-1}$ между линиями, интерференция линий приводит к увеличению поглощения в микроокнах.

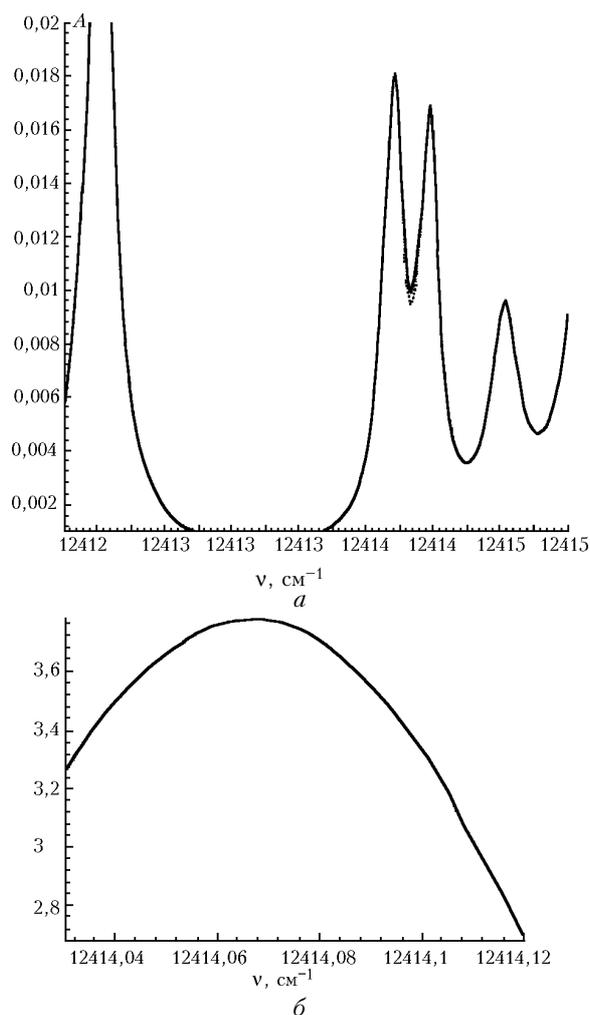


Рис. 4. Рассчитанное поглощение A атмосферы около 12414 см^{-1} . Длина трассы 400 м. Точками обозначено поглощение, найденное при учете интерференции (а), и относительный вклад (%) интерференции линий H_2O в поглощение атмосферой излучения $\nu = 1244 \text{ см}^{-1}$ (б)

5. Выводы и обсуждение

Расчеты, представленные в данной статье, позволяют сделать следующие выводы.

1. Интерференция линий и внутримолекулярные резонансы в молекуле H_2O оказываются связанными, а именно: стационарные КВ-состояния молекул, в которых имеется сильное отличие от модели жесткий волчок – гармонический осциллятор и для которых различные колебательные моды оказываются перемешанными, сильнее перемешиваются столкновениями. Это приводит уже при небольших давлениях к отклонению формы контура от лоренцевской и к заметной нелинейной зависимости центра линии от давления. Причем здесь необходимо подчеркнуть, что под центром линии имеется в виду наблюдаемый в измерениях максимум коэффициента поглощения.

2. В данной работе учитывалось только дальнедействующее диполь-квадрупольное взаимодействие, расчеты проведены для давлений до 10 атм. Для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ диполь-квадрупольное приближение справедливо для линий с малыми значениями квантового числа углового момента; для линий с большими J поправки, связанные с короткодействующими силами, могут быть значительными. Разложение короткодействующего потенциала по обратным степеням межмолекулярного расстояния приводит к появлению дополнительных членов различного тензорного характера. Как следствие правила отбора для интерферирующих линий, приведенные выше в пунктах «А» и «Б», могут дополниться новыми. Если при этом исследуемый газ находится при большом давлении, порядка десятков атмосфер, то перекрывание контуров отдельных линий приведет к значительной интерференции почти всех линий.

3. Влияние интерференции линий водяного пара на атмосферное пропускание излучения ближнего ИК-диапазона для рассмотренных здесь переходов в области 0,8 мкм составляет несколько процентов. Очевидно, что поправки на интерференцию линий должны учитываться при анализе атмосферных спектров высокого разрешения.

В заключение авторы выражают благодарность члену-корреспонденту РАН С.Д. Творогову за интерес к работе, за финансовую поддержку в рамках гранта РФФИ № 00-15-98589 и за многочисленные и полезные обсуждения работы, а также к.ф.-м.н. М.Р. Черкасову за консультации по методам расчета релаксационных параметров контура.

1. Baranger M. General impact theory of pressure broadening // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 2. P. 494–504.
2. Ben-Reuven A. Symmetry considerations in pressure-broadening theory // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. № 10. P. 349–353.
3. Алексеев В.А., Собельман М.Л. О влиянии столкновений на вынужденное комбинационное рассеяние в газах // Ж. эксперим. и теор. физ. 1968. Т. 55. Вып. 4. С. 1974–1978.

A.D. Bykov, N.N. Lavrentyeva, L.N. Sinitsa, A.M. Solodov. Influence of intramolecular resonances on interference of water vapor spectral lines.

The line interference in the water vapor IR spectra as well as connection between the intramolecular resonances (like Coriolis, Fermi, Darling–Dennisin, or more complicated) and nonlinear pressure dependence of line shifting are under analysis. The results of calculation of the broadening and shifting coefficients, as well as the parameters of cross-relaxation in the mixtures $\text{H}_2\text{O}-\text{air}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ at the temperatures 200–300 K are presented for two lines in the 0.8 μm region ($634 \leftarrow 541$, band $8\nu_2$ centered at $12414.2027 \text{ cm}^{-1}$ and $652 \leftarrow 541$, band $3\nu_1 + \nu_2$ centered at $12413.9720 \text{ cm}^{-1}$).

4. Бурнштейн А.И., Стрекалов М.Л., Темкин С.И. Коллапс вращательной структуры спектров комбинационного рассеяния в плотных средах // Ж. эксперим. и теор. физ. 1974. Т. 66. Вып. 3. С. 894–906.
5. Lam K.S. Applications of pressure broadening theory to the calculation of atmospheric oxygen and water vapor microwave absorption // J. Quant. Spectros. and Radiat. Transfer. 1977. V. 17. № 2. P. 351–358.
6. Тонков М.Ф., Филипов Н.Н. Влияние взаимодействий молекул на форму колебательных полос в спектрах газов // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 54. Вып. 6. С. 999–1004.
7. Черкасов М.Р. К уширению давлением перекрывающихся спектральных линий // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. Вып. 1. С. 7–13.
8. Thibault F. Profils spectraux et collisions moléculaires // These de docteur en sciences, l' universite Paris XI, Orsay. 1992.
9. Smith E.W. Absorption and dispersion in the O_2 microwave spectrum at atmospheric pressures // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 6658–6673.
10. Петрова А.И., Черкасов М.Р. Ударное уширение линий инверсионного спектра аммиака. Общая теория // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. С. 43–48.
11. Tsao C.J., Cornutte B. Line-widths of pressure-broadening spectral lines // J. Quant. Spectros. and Radiat. Transfer. 1961. V. 2. № 1. P. 41–91.
12. Черкасов М.Р. Столкновительная интерференция колебательных полос в молекулярных спектрах // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 4. С. 329–337.
13. Гроссман Б.Е., Броуэлл Б.Е., Быков А.Д. Исследование сдвигов линий поглощения H_2O в видимой области спектра давлением воздуха // Оптика атмосф. 1990. Т. 3. С. 675–690.
14. Bykov A., Naumenko O., Sinitsa L., Voronin B., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. High order resonances in the water molecule // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 205. № 1. P. 1–8.
15. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618–4639.
16. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. Line positions and intensities in the ν_2 band of H_2O // Mol. Phys. 1976. V. 32. № 2. P. 523–537.