

А.Д. Быков, Ю.Н. Пономарев, Л.Н. Сеница

БАЗА ДАННЫХ ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ СДВИГА И УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ H_2O В ИК- И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

Представлены результаты реализации комплексной научной программы «Создание информационной базы данных по коэффициентам сдвига и уширения линий поглощения H_2O в инфракрасном и видимом диапазонах спектра». Дано описание экспериментальной аппаратуры и расчетных методов, используемых для получения количественной информации о коэффициентах уширения и сдвига колебательно-вращательных линий поглощения H_2O в смесях с N_2 , O_2 , воздухом и другими газами. Проведено систематическое сопоставление данных экспериментов и результатов массовых расчетов, которые включены в создаваемую базу данных.

Значение положения центров спектральных линий, коэффициентов уширения и сдвига и их температурной зависимости для молекул, входящих в состав атмосферы, представляет в настоящее время большой интерес. Результаты исследований индуцированных столкновениями уширения и сдвига индивидуальных спектральных линий актуальны для понимания природы межмолекулярных сил в газах, позволяют получить информацию о сечениях и динамике молекулярных столкновений, зависимости сечений столкновений от колебательного квантового числа и т. д.

Исследования сдвигов и ширин линий поглощения таких молекул, как H_2O , O_3 , CO_2 , CH_4 представляют и большой практический интерес, т. к. присутствие этих газов в атмосфере определяет ослабление оптического излучения инфракрасного, видимого и ультрафиолетового диапазонов в планетарной атмосфере, а вариации концентраций этих газов влияют на такие климатические явления, как парниковый эффект или озонные дыры.

Количественная информация о параметрах спектральных линий отдельных молекул и зависимости этих параметров от давления и температуры используется для совершенствования методов расчета характеристик узкополосного оптического и лазерного излучения, распространяющегося в атмосфере, а также при проектировании оптических приборов для атмосферных исследований.

Спектры поглощения H_2O практически полностью перекрывают ИК-, видимый и ультрафиолетовый диапазоны, поэтому количественные данные по коэффициентам уширения и сдвига спектральных линий водяного пара необходимы при решении всех типов задач оптики атмосферы, локального и дистанционного газоанализа.

Настоящая статья представляет основные результаты, полученные при реализации комплексной научной программы «Создание базы экспериментальных и расчетных данных по коэффициентам уширения и сдвига линий поглощения H_2O в инфракрасном и видимом диапазонах спектра». Эта программа последовательно развивается в Отделении спектроскопии атмосферы Института оптики атмосферы СО РАН с 1985 года.

Основные измерения полуширин и сдвигов колебательно-вращательных линий поглощения H_2O в смесях с азотом, кислородом, воздухом и некоторыми другими атомарными и молекулярными газами были выполнены на лазерных спектрометрах высокого разрешения, в том числе на лазерных спектрофотометрах с импульсными диодными лазерами; внутрирезонаторных лазерных спектрометрах на основе широкополосных твердотельных лазеров и двухканальных оптико-акустических спектрометрах с импульсными и непрерывными лазерами видимого диапазона спектра. Технические характеристики всего комплекса используемых лазерных спектрометров приведены в табл. 1.

На рис. 1 и 2 представлены результаты, иллюстрирующие зависимость сдвига линий поглощения от давления постороннего газа.

Экспериментальные результаты, полученные на лазерных спектрометрах Института оптики атмосферы СО РАН, а также экспериментальные данные [1–18, 26, 27] были использованы для тестирования результатов расчетов коэффициентов сдвига и уширения. Систематические расчеты коэффициентов сдвига и уширения колебательно-вращательных линий H_2O и их температурной зависимости проведены на основе модифицированного метода ATCF [19–22]. Предварительный теоретический анализ поведения сдвигов линий поглощения H_2O был выполнен для выяснения влияния на величины и знаки сдвигов различных физических факторов: короткодействующей части потенциала межмолекулярного взаимодействия; распределения молекул по скоростям; эффекта непрямолинейности траекторий движения сталкивающихся молекул; роли внутримолекулярных резонансов и колебательной зависимости молекулярных параметров.

В результате этого анализа было установлено, что наиболее важным фактором, который в основном объясняет все экспериментально наблюдавшиеся зависимости сдвига линий поглощения H_2O от давления азота, кислорода и воздуха, является зависимость дисперсионной части потенциала межмолекулярного взаимодействия от колебательного квантового числа. Для колебательно-вращательных ли-

ний в видимой области спектра вклад этого механизма составляет около 90%. Для чисто вращательных линий влияние этого фактора равно нулю, а для фундаментальных колебательных полос поглощения H_2O в ИК-диапазоне соответствующий вклад сравним со вкладом основного члена, описывающего электростатическое взаимодействие между дипольной молекулой воды и возмущающей молекулой (азот или кислород), имеющей квадрупольный момент.

Таблица 1

Технические характеристики лазерных спектрометров ИОА, используемых для измерения коэффициентов уширения и сдвига линий H_2O

Тип лазерного спектрометра	Пороговая чувствительность по поглощению, cm^{-1}	Спектральная область, μm	Спектральное разрешение, cm^{-1}
1. Импульсный диодный лазерный спектрофотометр	10^{-6}	0,9 ... 6,0	$1 \cdot 10^{-4}$
2. Внутррезонаторный лазерный спектрометр с лазерами на F -центрах окраски в LiF	10^{-7}	0,9 ... 1,25	$5 \cdot 10^{-2}$
3. Лазерный спектрофотометр с кольцевым лазером на стекле с неодимом	10^{-7}	1,05 ... 1,07	$1 \cdot 10^{-4}$
4. Двухканальный оптико-акустический спектрометр с лазером на рубине	$5 \cdot 10^{-8}$	0,6943 ... 0,6945	$1 \cdot 10^{-2}$
5. Двухканальный внутррезонаторный оптико-акустический спектрометр с жидкостным лазером (R6Ж)	$2 \cdot 10^{-9}$	0,58 ... 0,60	$1 \cdot 10^{-9}$
6. Двухканальный оптико-акустический спектрометр с непрерывным жидкостным лазером (R6Ж)	$2 \cdot 10^{-8}$	0,58 ... 0,60	$1 \cdot 10^{-4}$

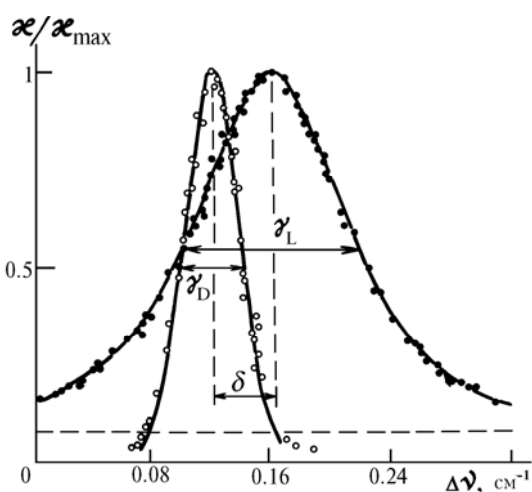


Рис. 1. Контуры линии поглощения чистого водяного пара при различных давлениях ушряющего газа (аргона), регистрируемые одновременно на двухканальном оптикоакустическом спектрометре: светлые кружки — $P_{H_2O} = 5$ Торр, $P_{Ar} = 0$, темные — $P_{H_2O} = 5$ Торр, $P_{Ar} = 760$ Торр, γ_D — ширина доплеровского контура, γ_L — ширина столкновительного контура линии поглощения. Сплошная линия соответствует расчетным доплеровскому и лоренцовскому контурам, горизонтальная штриховая линия соответствует уровню фонового сигнала при регистрации контура линии поглощения для смеси $H_2O - Ar$

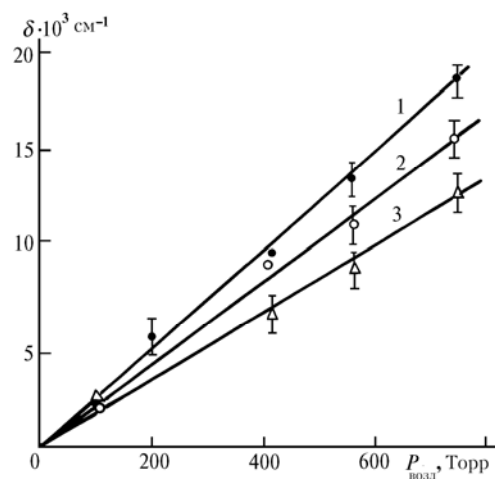


Рис. 2. Зависимость сдвига линий поглощения H_2O 694,38 (кривая 1), 694,237 (2) и 694,215 нм (3) от давления воздуха. Измерения выполнены В.В. Лазаревым на двухканальном оптико-акустическом спектрометре

Проведенные расчеты вполне удовлетворительно воспроизводят зависимость сдвига от вращательных и колебательных квантовых чисел. Согласие расчетных и измеренных значений сдвигов для различных колебательно-вращательных полос иллюстрируется табл. 2 и 3. Вращательные и центробежные постоянные колебательных состояний определялись из спектра уровней энергии для $J \leq 4$ с использованием модели эффективного гамильтониана Уотсона и учетом случайных резонансов. Поляризуемость молекулы H_2O в верхнем колебательном состоянии рассчитывалась по измеренным значениям сдвига нескольких линий соответствующей колебательно-вращательной полосы. Квадрупольные моменты молекулы азота и кислорода брались равными $3 \text{ D}\text{\AA}$ и $0,7 \text{ D}\text{\AA}$ соответственно.

Расчеты сдвигов проводились для температуры 200, 230, 260 и 297 К. Степенные показатели, описывающие температурную зависимость ширины (n_γ) и сдвига (n_δ) линии, определялись для каждой линии поглощения в соответствии с формулами

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) (T_0/T)^{n_\gamma}; \quad \delta(T) = \delta(T_0) (T_0/T)^{n_\delta}$$

путем подгонки по методу наименьших квадратов.

Таблица 2

Сводка результатов по сдвигам линий поглощения H₂O в ИК- и видимом диапазонах спектра

Исследованные полосы	Количество измеренных линий	Буферный газ	Литературный источник	Диапазон вариаций величины сдвига, мК/атм	Стандартное отклонение расчета по теории ATCF от эксперимента, σ , мК/атм
ν_2	126	N ₂	[11–17, 26]	–11...+ 7	1,9
ν_1	6	N ₂	[27]	– 6...	1,3
ν_3	98	N ₂	[27]	–11...+ 4	0,2
$\nu_2 + \nu_3$	45	N ₂	[18]	–22...+ 5	0,6
$2\nu_2 + \nu_3$	23	N ₂	[18]	–12...+ 2	0,7
$2\nu_1$	14	N ₂	[18]	–13...+ 3	0,9
$\nu_1 + \nu_3$	30	N ₂	[18]	–15...– 4	0,6
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	37	N ₂	[18]	–27...– 3	0,5
$\nu_2 + 2\nu_3$	8	воздух	[3]	–34...– 12	4,7
$2\nu_1 + \nu_3$	5	N ₂	[18]	–12...– 4	
	6	воздух	[10]	–14...– 8	1,7
$2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	25	N ₂	[15]	–18...– 6	2,0
	28	O ₂	[15]	–36...– 17	5,9
	30	воздух	[15]	–22...– 11	1,5
$2\nu_1 + 2\nu_3$	7	N ₂	[15]	–29...– 5	1,1
	9	O ₂	[15]	–34...– 20	4,7
	9	воздух	[15]	–27...– 6	4,0
$3\nu_1 + \nu_3$	54	N ₂	[15]	–27...– 6	2,5
	79	O ₂	[15]	–38...– 18	5,4
	72	воздух	[13, 15]	–31...– 10	3,3
$\nu_1 + 3\nu_3$	3	N ₂ , O ₂ , CO ₂	[9]	–36...– 9	1,6
		воздух			
$4\nu_2 + \nu_3$	7	воздух	[4, 28]	–36...– 9	4,9

Таблица 3

Результаты расчета коэффициентов сдвига линий поглощения H₂O в полосе $3\nu_1 + \nu_3$ давлением воздуха

f	i	ATCF	ATCF*	ATCID	Эксперимент [14]
422	523	–0,0089	–0,0099	–0,0099	–0,0094
515	616	–0,0165	–0,0169	–0,0168	–0,0194
505	606	–0,0165	–0,0170	–0,0168	–0,0157
413	514	–0,0132	–0,0141	–0,0130	–0,0155
423	524	–0,0122	–0,0132	–0,0125	–0,0130
762	761	–0,0269	–0,0238	–0,0259	–0,0261
330	431	–0,0091	–0,0104	–0,0095	–0,0103
331	432	–0,0098	–0,0111	–0,0105	–0,0105
660	661	–0,0298	–0,0261	–0,0290	–0,0263
321	422	–0,0092	–0,0102	–0,0095	–0,0106
312	413	–0,0097	–0,0107	–0,0103	–0,0131
505	524	–0,0153	–0,0160	–0,0159	–0,0211
322	423	–0,0111	–0,0121	–0,0112	–0,0105
844	845	–0,0116	–0,0129	–0,0114	–0,0263
532	533	–0,0122	–0,0133	–0,0122	–0,0116
633	634	–0,0119	–0,0129	–0,0116	–0,0105
431	432	–0,0125	–0,0136	–0,0122	–0,0116

Примечания. Данные, приведенные в колонках, соответствуют расчету по методу ATCF (ATCF, ATCF*). ATCF – с учетом диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействия. ATCF* – с учетом диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного, диполь-гексадипольного и поляризационного взаимодействий. ATCID – расчет по методу [25] с учетом диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий.

Расчетные значения параметров уширения и сдвига линий поглощения H_2O в полосе $3\nu_1+\nu_3$ давлением воздуха ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$)

$(J K_a K_c) (J K_a' K_c')$	γ	δ	n_γ	n_δ
1	2	3	4	5
6 3 4 7 3 5	0,0773	-0,018	0,43	1,07
5 4 1 6 4 2	0,0719	-0,019	0,48	1,07
6 1 5 7 1 6	0,0821	-0,019	0,44	1,19
6 2 5 7 2 6	0,0729	-0,021	0,33	1,23
5 3 3 6 3 4	0,0801	-0,017	0,48	1,00
5 2 3 6 2 4	0,0956	-0,013	0,75	0,70
6 0 6 7 0 7	0,0693	-0,024	0,15	1,23
4 4 0 5 4 1	0,0641	-0,020	0,45	1,09
4 4 1 5 4 2	0,0629	-0,020	0,42	1,05
6 1 6 7 1 7	0,0687	-0,024	0,15	1,22
5 1 4 6 1 5	0,0921	-0,017	0,58	0,89
5 2 4 6 2 5	0,0813	-0,018	0,42	1,11
7 7 1 7 7 0	0,0385	-0,032	0,45	1,02
4 3 1 5 3 2	0,0859	-0,014	0,66	0,79
7 1 7 7 1 6	0,0701	-0,015	0,24	0,72
4 3 2 5 3 3	0,0806	-0,016	0,51	0,89
4 2 2 5 2 3	0,0960	-0,012	0,76	0,71
5 1 5 6 1 6	0,0801	-0,020	0,30	1,23
5 0 5 6 0 6	0,0817	-0,020	0,32	1,26
4 1 3 5 1 4	0,0975	-0,015	0,67	0,87
4 2 3 5 2 4	0,0877	-0,016	0,50	0,97
7 6 2 7 6 1	0,0460	-0,029	0,33	1,05
3 3 0 4 3 1	0,0803	-0,014	0,57	0,71
3 3 1 4 3 2	0,0779	-0,015	0,50	0,72
6 6 0 6 6 1	0,0421	-0,030	0,40	1,01
3 2 1 4 2 2	0,0954	-0,012	0,71	0,51
4 1 4 5 1 5	0,0901	-0,017	0,46	1,14
4 0 4 5 0 5	0,0927	-0,017	0,51	1,13
3 1 2 4 1 3	0,0992	-0,012	0,69	0,97
5 0 5 5 2 4	0,0855	-0,019	0,41	1,19
3 2 2 4 2 3	0,0915	-0,014	0,57	0,75
3 0 3 4 0 4	0,1001	-0,015	0,66	1,00
3 1 3 4 1 4	0,0970	-0,015	0,60	1,00
4 0 4 4 2 3	0,0933	-0,019	0,55	1,15
2 2 0 3 2 1	0,0948	-0,013	0,66	0,36
2 2 1 3 2 2	0,0935	-0,014	0,61	0,51
2 1 1 3 1 2	0,1016	-0,010	0,67	0,91
7 4 4 7 4 3	0,0763	-0,021	0,47	1,27
8 4 4 8 4 5	0,0816	-0,016	0,56	0,49
2 0 2 3 0 3	0,1042	-0,014	0,70	0,96
2 1 2 3 1 3	0,1003	-0,014	0,70	0,85
4 1 4 4 1 3	0,0987	-0,010	0,66	0,93
1 1 0 2 1 1	0,1061	-0,009	0,65	0,77
5 4 2 5 4 1	0,0674	-0,022	0,44	1,03
5 4 1 5 4 2	0,0680	-0,021	0,47	0,86
1 0 1 2 0 2	0,0082	-0,014	0,70	0,83
5 3 3 5 3 2	0,0858	-0,016	0,62	1,09
1 1 1 2 1 2	0,1020	-0,012	0,72	0,95
3 1 3 3 1 2	0,1009	-0,011	0,71	0,70
4 3 2 4 3 1	0,0817	-0,017	0,58	1,01
5 3 2 5 3 3	0,0863	-0,016	0,65	0,80
6 3 3 6 3 4	0,0885	-0,015	0,66	0,86
4 3 1 4 3 2	0,0820	-0,016	0,61	0,71
3 3 1 3 3 0	0,0763	-0,018	0,51	0,85
3 3 0 3 3 1	0,0762	-0,018	0,52	0,79
3 1 2 3 2 1	0,0972	-0,018	0,68	0,80
0 0 0 1 0 1	0,1061	-0,011	0,70	0,39
2 1 2 2 1 1	0,1175	-0,007	0,75	—
2 2 1 2 2 0	0,0942	-0,015	0,64	0,71
2 2 0 2 2 1	0,0942	-0,014	0,63	1,01
3 2 1 3 2 2	0,0948	-0,013	0,66	1,06
1 1 1 1 1 0	0,1043	-0,016	0,64	0,88
4 2 2 4 2 3	0,0950	-0,013	0,67	1,03
5 2 3 5 2 4	0,0935	-0,014	0,66	0,77

1	2	3	4	5
1 1 0 1 1 1	0,1058	-0,006	0,66	0,71
2 1 1 2 1 2	0,1031	-0,009	0,70	0,98
3 1 2 3 1 3	0,1016	-0,013	0,70	0,80
1 0 1 0 0 0	0,1067	-0,012	0,71	1,06
4 1 3 4 1 4	0,0987	-0,015	0,64	0,79
2 1 2 1 1 1	0,1014	-0,011	0,71	0,50
2 0 2 1 0 1	0,1076	-0,007	0,70	0,52
2 1 1 1 1 0	0,1049	-0,013	0,62	0,74
3 1 3 2 1 2	0,0997	-0,011	0,69	0,75
3 2 2 2 2 1	0,0928	-0,015	0,61	1,19
3 0 3 2 0 2	0,1038	-0,008	0,70	0,36
3 2 1 2 2 0	0,0943	-0,013	0,65	1,19
6 1 5 6 1 6	0,0818	-0,021	0,41	1,45
4 1 4 3 1 3	0,0965	-0,012	0,58	0,88
4 2 3 3 2 2	0,0911	-0,016	0,56	1,14
4 0 4 3 0 3	0,0998	-0,009	0,65	0,49
7 2 6 7 0 7	0,0649	-0,026	0,18	1,38
5 3 3 4 3 2	0,0802	-0,019	0,51	1,02
4 2 2 3 2 1	0,0946	-0,013	0,71	0,82

Расчетные значения коэффициентов сдвига для стандартной температуры 297 К находятся в хорошем согласии с совокупностью измеренных значений. Список колебательно-вращательных полос и число линий, для которых выполнены расчеты γ , δ , n_γ , и n_δ , приведен в табл. 2.

Табл. 4 иллюстрирует результаты массовых расчетов. Полная информация о параметрах уширения и сдвига для всех полос поглощения H_2O , упомянутых в табл. 4, оформлена как база данных, дополняющая информацию о параметрах спектральных линий, содержащуюся в популярных и широко используемых базах данных по спектрам поглощения молекул, таких как GEISA [23] или HITRAN [24].

Авторы благодарят всех сотрудников Отделения спектроскопии атмосферы Института оптики атмосферы СО РАН, участвующих в теоретических и экспериментальных исследованиях уширения и сдвигов спектральных линий молекул, за активное сотрудничество в развитии описанной выше базы данных.

1. Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. С. 947.
2. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M. et al. // Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 318.
3. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 40.
4. Bondarev B.V., Kapitanov V.A., Kobtsev S.M. et al. // XI Colloquium On High Resolution Molecular Spectroscopy. Giessen. 1989. F. 12.
5. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Синица Л.Н. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 5. С. 31–30.
6. Bykov A.D., Kadoshnikova T.M., Petrov D.M. et al. // The Eleventh Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Goissen, 1989 J. 23.
7. Bykov A.D., Kapitanov V.A., Lazarev V.V. et al. // The Atmospheric Spectroscopy Application Workshop Proceedings. Institute of Atmospheric Optics. Tomsk, 1990. P. 67.
8. Bykov A., Lavrentieva N., Lasarev V. et al. // The Twelfth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Dijon. France. 1991. O. 33.
9. Ageev B.G., Ponomarev Yu.N., Tikhomirov B.A. et al. // The Atmospheric Spectroscopy Application Workshop Proceedings. Institute of Atmospheric Optics. Tomsk. 1990. P. 110.
10. Giver L.P., Gentry B., Schwemmer G. et al. // JQSRT. V. 27. P. 423.
11. Eng R.S., Kelley P.L., Mooradian A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. P. 524.
12. Eng R.S., Kelley P.L., Galawa A.R. et al. // Mol. Phys. 1974. V. 28. P. 653.
13. Bösenberg J. // Appl. Opt. 1985. V. 24. P. 531.
14. Grossmann B.E., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264.
15. Grossmann B.E., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562.
16. Nadezhdinski A.I., Omelyanchuk A.M., Radionov A.R. // IX All-Union Symposium on High and Superhigh Resolution Molecular Spectroscopy. Tomsk 1989. P. 78.
17. Nicolaisen F.M. // The Atmospheric Spectroscopy Application Workshop Proceedings. Institute of Atmospheric Optics Tomsk. 1990. P. 103.
18. Chevillard J.-P., Mandin M., Flaud J.-M. et al. // Can. J. Phys. 1989. V. 138. P. 430.
19. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 647.
20. Tsao C.J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41.
21. Frost B.S. // J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 1976. V. 9. P. 1001.
22. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Стройнова В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 517.
23. Husson N., Chedin A., Scott N.A. // The Atmospheric Spectroscopy Application Workshop Proceedings. Institute of Atmospheric Optics. Tomsk. 1990. P. 159.

24. Rothman L.S. //The Atmospheric Spectroscopy Application Workshop Proceedings. Institute of Atmospheric Optics. Tomsk. 1990. P. 144.
25. Черкасов М.Р. //Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. С. 7.
26. Malathy Devi V., Benner D.C., Smith M.A.H., Rinsland C.P. // Paper presented at the 46th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio. USA, 1991.
27. Malathy Devi V., Benner D.C., Smith M.A.H., Rinsland C.P. // J. Mol. Spectrosc. 1992 (to be published).

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
8 июня 1992 г.

A. D. Bykov, Yu. N. Ponomarev, L. N. Sinitsa. Database of the Shift and Broadening Coefficients for Absorption Lines of H₂O Molecule in the Visible and IR Regions.

Some results obtained during a complex scientific project «Compilation of an Information Database of the Shift and Broadening Coefficients for Absorption Lines of H₂O Molecule in the Visible and IR Regions» are presented. A description of the experimental instrumentation and calculational techniques employed for obtaining quantitative data on the shift and broadening coefficients for vibrational-rotational absorption lines of H₂O molecule in mixtures with N₂, O₂, air and some other gases is presented. A systematic comparison of the experimental and calculational data involved into the data base is carried out.