

Коэффициенты самоуширения и уширения воздухом спектральных линий HD¹⁶O

Б.А. Воронин¹, Н.Н. Лаврентьева¹, А.А. Луговской¹,
А.Д. Быков¹, В.И. Стариков^{2,3}, J. Tennyson^{4*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

²Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

634050, г. Томск, пр. Ленина, 40, Россия

³Юргинский технологический институт (филиал)

Национального исследовательского Томского политехнического университета

652055, Кемеровская область, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, Россия

⁴Факультет физики и астрономии, Университетский колледж Лондона, Великобритания

(Department of Physics and Astronomy, University College London, Gower Street,
WC1E 6BT, London, UK)

Поступила в редакцию 30.05.2011 г.

Представлены коэффициенты уширения и самоуширения линий изотопической модификации молекулы воды – HD¹⁶O, и исследована их зависимость от квантовых чисел вплоть до $J = 50$ для ветвей P , Q , R . Были использованы три методики расчета: если известна квантовая идентификация перехода в нормальных модах, то использовалась аналитическая модель; если известны только J и симметрия уровней, то применялась JJ' -зависимость и, наконец, для $50 \geq J > 15$ расчеты проводились по полуэмпирическому методу. Полученные закономерности для коэффициентов уширения линий водяного пара дают возможность с хорошей точностью рассчитывать спектры изотопической модификации воды HD¹⁶O, включающие миллионы слабых линий из лайн-листа VTT (Voronin, Tennyson, Tolchenov).

Ключевые слова: HDO, VTT, параметры контура линии, коэффициент уширения воздухом, коэффициент самоуширения; HDO, VTT, line broadening coefficient, self-broadening coefficient.

Введение

Недостаточная точность расчетов переноса радиации в атмосфере по-прежнему остается серьезной проблемой в задачах моделирования глобального климата, что отражается, в частности, в значительном различии рассчитанных и измеренных значений радиационного баланса. Одним из источников разногласия является недостоверная или недостаточно полная исходная спектроскопическая информация.

Знание спектров водяного пара и его изотопических модификаций, особенно HD¹⁶O, необходимо для многих астрофизических приложений, таких как дейтериевый тест [1,2], исследование атмосферы Венеры [3] и т.п. Известно, что водяной пар, находящийся в земной атмосфере, состоит из различных изотопических модификаций (относительное содержание приводится в скобках) – H₂¹⁶O

(0,997317), H₂¹⁸O (1,99983 · 10⁻³), H₂¹⁷O (3,71884 × 10⁻⁴), HD¹⁶O (3,10693 · 10⁻⁴), HD¹⁸O (6,23003 · 10⁻⁷), HD¹⁷O (1,15853 · 10⁻⁷) [4]. Для других планет соотношение изотопических модификаций может существенно различаться. Например, в атмосфере Венеры отношение HDO/H₂O в среднем в 200–300 раз выше, чем в земной атмосфере [3].

Одними из актуальных задач, решение которых необходимо для определения поглощательных свойств атмосферы, являются совершенствование и наполнение спектроскопических баз данных (БД). В статье [5] дан анализ того, как уточнение спектроскопической информации влияет на точность расчета потоков солнечной радиации в атмосфере. Авторы [5] использовали разные версии спектральной базы данных HITRAN [6,7], а также базу данных Partridge–Schwenke [8]. В результате была продемонстрирована существенная зависимость конечного результата от входной спектроскопической информации.

В 1998 г. Learner and et al. [9] было высказано предположение, что в случае безоблачной атмосферы Земли расхождение между измеренными и рассчитанными данными по радиационному бюджету можно частично объяснить отсутствием слабых линий

* Борис Александрович Воронин (vba@iao.ru); Нина Николаевна Лаврентьева (lnn@iao.ru); Алексей Александрович Луговской (hotmail@vtomske.ru); Александр Дмитриевич Быков (bykov@asd.iao.ru); Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru); Jonathan Tennyson (j.tennyson@ucl.ac.uk).

в современных банках данных [9]. Позднее, в работах [10–12], показано, что вклад слабых линий водяного пара в поглощение атмосферой Земли солнечной радиации может достигать 2 Вт/м², что сравнимо с эффектом удвоения CO₂. Эти оценки были подтверждены в работах Пташника, например [13].

В [14, 15] показано, что использование усредненных значений полуширин линий водяного пара может давать очень большую ошибку в интенсивности линий и, следовательно, приводить к значительным ошибкам в атмосферных расчетах. Кроме того, использование среднего значения коэффициента уширения линий воды (0,0964 см⁻¹/атм – HITRAN-2000 [12] или 0,07 см⁻¹/атм – HITRAN-2004) может давать погрешность коэффициента пропускания до 3% [15] при спектральном разрешении ~ 0,01 см⁻¹.

Наиболее полный и наиболее точный лайн-лист, содержащий центры и интенсивности линий HD¹⁶O, – VTT (Voronin, Tennyson, Tolchenov), опубликован в работе [16]. Лайн-лист VTT рассчитан на основе метода дискретных координат DVR3D [17] с использованием потенциала [18] и поверхности дипольного момента [19]. Он находится в свободном доступе через Интернет на сайтах [20, 21] и содержит все теоретически возможные переходы до $J = 50$ (почти 700 000 000 переходов) в диапазоне до 25 600 см⁻¹. Необходимо отметить, что ранее Partridge and Schwenke был получен лайн-лист для 100 000 переходов в диапазоне до 20 000 см⁻¹ [8, 22], более расширенный расчет на основе программы Schwenke был выполнен Ташкуном [23] (до 25 000 см⁻¹, более 250 000 переходов). В табл. 1 приведено число линий изотопных модификаций молекулы воды, представленных в различных базах данных.

Таблица 1

Число линий основных изотопических модификаций H₂O, помещенных в БД

Банк данных	Изотопные модификации H ₂ O			
	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O	H ₂ ¹⁷ O	HD ¹⁶ O
HITRAN-96	30117	6357	3744	9226
HITRAN-2000	31646	7423	3755	8493
HITRAN-2004	32372	9532	6119	9626
HITRAN-2008	37432	9754	6993	13238
Расчет [8]	289806	64734	46003	96102[22]
BT2 [24]	505 806 202	–	–	–
VTT [16]	–	–	–	697 454 528

Видно, что лайн-лист VTT является наиболее полным для HD¹⁶O.

К сожалению, отсутствие коэффициентов уширения воздухом и самоуширения затрудняет использование VTT. В настоящей статье предлагается методика расчета коэффициентов уширения линий HD¹⁶O воздухом и самоуширения.

Заметим, что полуширины линий слабо зависят от колебательных квантовых чисел, различие в полуширинах различных полос составляет не более нескольких процентов (см. [25]). Детальный анализ вращательной зависимости коэффициентов уширения был проведен ранее на основе анализа вкладов

различных типов межмолекулярных взаимодействий и различных каналов рассеяния в [26]. В статье сделан вывод о более сложном характере вращательной зависимости, чем это считалось ранее, и выявлены основные ее тенденции. Это, в свою очередь, дает возможность предсказывать значения полуширин исходя из вращательных квантовых чисел в нормальных модах J , K_a , K_c . Поэтому нас в первую очередь интересовала вращательная зависимость коэффициентов уширения.

Расчеты параметров уширения колебательно-вращательных линий молекулярных газов в рамках полуклассической теории Robert–Bonamy (RB) [27], исходящей из точного моделирования межмолекулярного потенциала и учитывающей тонкие детали столкновений и внутримолекулярной динамики, требуют применения довольно сложных и долгих расчетов даже для одной линии. Расчеты для всей ИК- и видимой области спектра оказываются весьма трудоемкими. Данные обстоятельства приводят к необходимости упрощения процедуры расчета при сохранении его точности. Кроме того, современные полуклассические методы невозможно использовать, когда нет полного набора колебательных и вращательных квантовых чисел. В лайн-листе VTT у 20% линий отсутствуют квантовые числа в нормальных модах, традиционно используемые в банках данных, – V_1 , V_2 , V_3 , K_a , K_c , а представлены только «хорошие» квантовые числа: J , симметрия и номер уровня. Поэтому нам пришлось использовать разные подходы для определения полуширин в зависимости от наличия полного набора квантовых чисел.

Методы расчета коэффициентов уширения

Были использованы три методики расчета: 1) если известна квантовая идентификация перехода в нормальных модах, то использовалась методика, описанная в работе [28]; 2) если известны только J и симметрия уровней, то применялась JJ' -зависимость [29]; 3) для $50 > J > 15$ расчеты проводились по полумпирическому методу [30].

В первом случае для расчета коэффициентов самоуширения использовалась аналитическая модель из [28]. Эта модель основана на том, что для случая сильного диполь-дипольного взаимодействия коэффициенты самоуширения γ_{if} могут быть вычислены в приближении АТС [31] как

$$\gamma_{if} = \frac{nv}{2\pi c} \pi b_0^2 \left\{ 1 + \frac{1}{b_0^4} \frac{4}{9} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar v} \right)^2 [\Phi_{11}(J_i, \tau_i)] + (i \rightarrow f) \right\}, \quad (1)$$

где μ_1 , μ_2 – дипольные моменты взаимодействующих молекул; J , $\tau \equiv (K_a, K_c)$ – вращательные квантовые числа поглощающей молекулы; v – относительная скорость сталкивающихся молекул; n – плотность возмущающих молекул;

$$\Phi_{11}(J_i, \tau_i) = \sum_{J_2} \rho_{J_2} \sum_{i'2'} |D_1(i'; i) D_1(2'; 2)|^2 F_1(k_0). \quad (2)$$

Здесь D – вращательные матрицы; b_0 – параметр прерывания; ρ_{J_2} – статвеса уровней уширяющей молекулы; $F_1(k_0)$ – «большая» резонансная функция для диполь-дипольного взаимодействия, у которой аргумент определяется частотами виртуальных переходов. Формулы (1) и (2) показывают, что коэффициенты γ_{if} определяются комбинациями резонансных функций $F_1(k_0)$, вычисленных для различных аргументов k_0 . Вид резонансной функции $F_1(x)$ показан на рис. 1 (темные кружки).

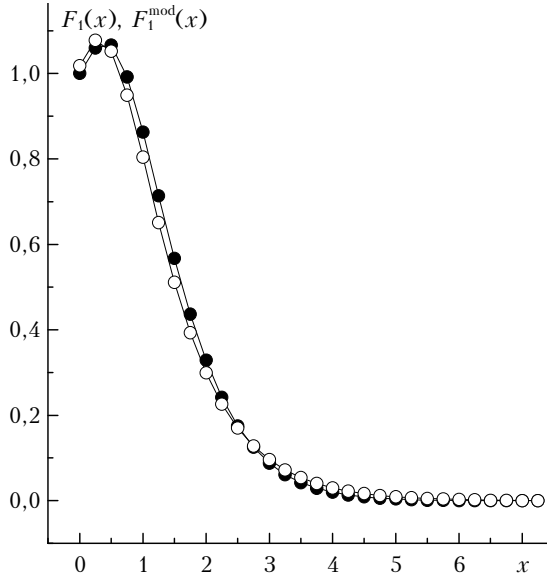


Рис. 1. Вид резонансной функции $F_1(x)$ (темные кружки) и аналитической функции $F_1^{\text{mod}}(x)$ (светлые кружки)

Светлыми кружками показана аналитическая функция $F_1^{\text{mod}}(x) = a_1 / \cosh[\alpha(x - x_e)]$, моделирующая $F_1(x)$. Видно, что при больших значениях аргумента x , которым соответствуют большие значения вращательных квантовых чисел, резонансная функция спадает как $1/\cosh[\alpha x]$.

Линейная комбинация функций $F_1(k_0)$ в формуле (2) тоже имеет вид резонансной функции $F_1^{\text{mod}}(x)$, но с другими параметрами α и x_e , зависящими от вращательных квантовых чисел J и τ . Представление линейной комбинации резонансных функций $\Phi_{11}(J_i, \tau_i)$ (2) в виде новой модельной резонансной функции

$$\Phi_{11}(J_i, K_i) = \frac{a_{11}(J_i, K_i)}{\cosh[\alpha_1(J_i)(K_i - x_{e1}(J_i))]} \quad (3)$$

приводит к следующему аналитическому выражению для γ_{if} :

$$\gamma_{if} = x_0 + \left\{ \frac{x_1(J_i, K_i)}{\cosh[\alpha_1(J_i)(K_i - x_{e1}(J_i))]} + \frac{x_2(J_f, K_f)}{\cosh[\alpha_1(J_f)(K_f - x_{e1}(J_f))]} \right\}, \quad (4)$$

в которой $K = K_a$;

$$x_0 = \frac{nv}{2c} b_0^2, \quad (5)$$

$$x_1(J_i, K_i) = \frac{nv}{2c} \frac{1}{b_0^2} \frac{4}{9} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar v} \right)^2 a_{11}(J_i, K_i). \quad (6)$$

Модификация формулы (4) приводит к выражению

$$\gamma_{if} = x_1 + \frac{x_2(J_i, K_i) \cosh[\alpha_0(J_i)(K_i - K_f)(K_i + K_f)]}{\cosh[\alpha_1(J_i)(K_i - x_{e1}(J_i))] \cosh[\alpha_1(J_i)(K_f - x_{e1}(J_f))]} \quad (7)$$

Обе формулы (4) и (7) являются равноправными для использования в интерполяции. В настоящей статье выбрана формула (7). В асимптотике больших вращательных чисел коэффициенты самоуширения должны вести себя так же, как и резонансные функции, т.е. убывать как $1/\cosh[\alpha(J)K]$. Для любой из функций x_1 , x_2 , $\alpha_0 = x_5$, $\alpha_1 = x_3$, $x_{e1} = x_4$ в формуле (7) использовалось разложение

$$x_k = x_{k0} + x_{k1}(J_i + J_f). \quad (8)$$

Индекс i относится к верхнему, f – к нижнему состоянию.

Параметры модели x_{k0} , x_{k1} были определены методом наименьших квадратов из подгонки выражения (7) к 2738 данным по коэффициентам уширения γ , приведенным в базе данных HITRAN для ν_2 , $\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_2$, $2\nu_2 + 3\nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_3$, $3\nu_1 + 3\nu_2$, $4\nu_1 + \nu_2$, $5\nu_1$ и $4\nu_3$, с максимальными значениями вращательных квантовых чисел $J = 17$, $K_a = 8$. В результате подгонки были определены функции:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0,141622, \quad x_2 = 0,383127 \div 0,812351 \cdot 10^{-2}(J_1 + J_2); \\ \alpha_1 &= 0,134415 + 0,10193 \cdot 10^{-1}(J_1 + J_2), \\ x_{e1} &= -1,37783 + 0,251547(J_1 + J_2), \\ \alpha_0 &= 0,0229364. \end{aligned}$$

Индекс 1 соотносится к верхнему состоянию, 2 – к нижнему.

Аналогичные расчеты были проведены и для случая уширения линий HD¹⁶O воздухом.

Точность восстановления коэффициентов уширения воздухом составила 5,8%. В результате подгонки к известным из базы данных HITRAN значениям коэффициентов уширения были определены функции:

$$\begin{aligned} x_2 &= 0,107718 - 0,158735 \cdot 10^{-2}(J_1 + J_2); \\ \alpha_1 &= 0,159233 + 0,239003 \cdot 10^{-2}(J_1 + J_2), \\ x_{e1} &= -0,587627 + 0,179593 \cdot 10^{-2}(J_1 + J_2); \\ \alpha_0 &= -0,031783 + 0,662095 \cdot 10^{-3}(J_1 + J_2). \end{aligned}$$

Аналитическая модель (7) с найденными параметрами позволила исследовать асимптотическое поведение коэффициентов уширения при больших значениях $J \sim 50$, $K_a \sim J$.

Приведенная методика использует квантовые числа J и K_a верхнего и нижнего состояний. Если неизвестны K_a верхнего и (или) нижнего состояний, то использовалась JJ' -зависимость, подробно

описанная в [29]. Можно сказать, что фактически JJ' -зависимость является развитием довольно популярной J -зависимости, когда по какому-то довольно большому объему данных, например HITRAN или GEISA, происходит осреднение параметров контура для каждого J . Таким образом, делается достаточно грубая оценка данных. В работе [29] и настоящей статье показано, что есть четкая зависимость уширения линии от типа ветви (P , Q или R). Физический механизм данной зависимости не совсем понятен и, наверное, может являться целью отдельного исследования. Мы же показываем, что данная зависимость работает.

Для молекулы HD^{16}O была получена вращательная зависимость коэффициентов уширения отдельно по ветвям P , Q и R (см. ниже рис. 2 и табл. 2). Ввиду того что у HD^{16}O симметрия ниже, чем у основной изотопической модификации воды, то разделение по симметрии не имеет смысла. Данные для Q -ветви фактически означают просто J -зависимость.

Для получения зависимости коэффициентов уширения при больших значениях вращательного квантового числа $J > 13$ (для соответствующих линий нет экспериментальных данных) были проведены расчеты в рамках разработанной ранее полуэмпирической методики [26, 30, 32], включающей различные поправки, связанные с отклонением от приближения Андерсона.

В рамках полуклассической ударной теории полуширина спектральной линии, связанной с переходом $i \rightarrow f$, может быть выражена в следующем виде:

$$\gamma_{if} = A(i, f) + \sum_l D^2(ii'l)P_l^A(\omega_{ii'}) + \sum_l D^2(ff'l)P_l^A(\omega_{ff'}) + \dots \quad (9)$$

Здесь

$$A(i, f) = \frac{n}{c} \sum_2 \rho(2) \int_0^\infty v dv b_0^2(v, 2, i, f)$$

— обычное слагаемое теории Андерсона, обусловленное прерыванием ($b_0(v, 2, i, f)$ — параметр прерывания) молекул; $\rho(2)$ — заселенности уровней буферной молекулы. Силы переходов $D^2(ii'l)$ и $D^2(ff'l)$, относящиеся к каналам рассеяния $i \rightarrow i'$, $f \rightarrow f'$, зависят только от свойств поглощающей молекулы и включают только внутримолекулярные эффекты. Члены с $l = 1$ относятся к переходам дипольного типа, $l = 2$ соответствует квадрупольным переходам основной молекулы. Коэффициенты разложения $P_l^A(\omega_{ii'})$, известные как функции эффективности взаимодействия, зависят от свойств поглощающей и возмущающей молекул. Они зависят от межмолекулярного потенциала, траектории движения сталкивающихся молекул, структуры энергетических уровней и волновых функций возмущающей молекулы. Эти параметры могут рассматриваться как функции эффективности для данного канала рассеяния. Введем корректирующий множитель к этой функции, не меняя член $D^2(ii'l)$, описывающий динамику поглощающей молекулы:

$$P_l(\omega) = P_l^A(\omega)[1 + a_1(\omega) + a_2(\omega)^2 + \dots], \quad (10)$$

где $P_l^A(\omega)$ — функция эффективности в приближении Андерсона. Выражение в квадратных скобках представляет собой поправки на различные эффекты, игнорируемые в теории Андерсона. Расчеты уширения линий HD^{16}O были выполнены с использованием функций эффективности в следующем виде:

$$P_l(\omega_{ff'}) = P_l^A(\omega_{ff'})[c_1/c_2 + \sqrt{j_f}]. \quad (11)$$

Здесь c_1, c_2 — параметры, определяемые из подгонки к экспериментальным значениям.

Результаты и обсуждение

Используя три вышеприведенных метода, мы сопоставили каждой линии из лайн-листа VTT коэффициент самоуширения, уширения воздухом и коэффициент температурной зависимости. Разработанное программное обеспечение, позволяющее оценивать таким образом параметры контуров линий спектра, рассчитанного из БД VTT, находится в свободном доступе на сайте <http://www.exomol.com/>.

Ранее, в работе [5], для оценки вклада слабых линий водяного пара в поглощение солнечной радиации атмосферой Земли была использована ниспадающая линейная J -зависимость полуширин, а в работе [12] J -зависимость, полученная усреднением данных по всем линиям из БД HITRAN-2000. На рис. 2 представлены коэффициенты уширения воздухом для всех переходов HD^{16}O из БД HITRAN-2008, из работы [5] и $J'J''$ -зависимости для P -, Q - и R -ветвей (настоящая статья).

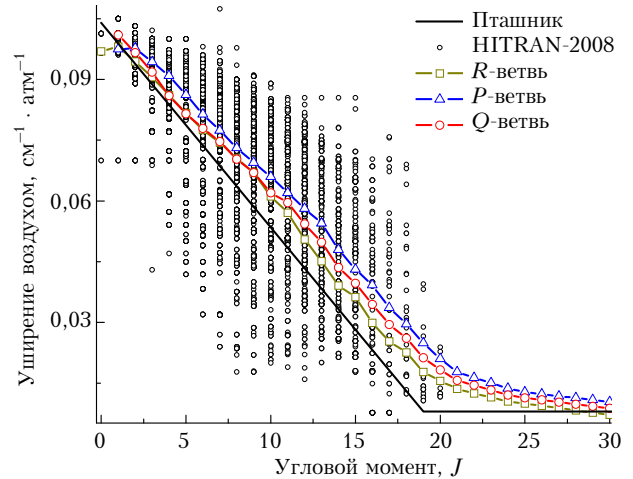


Рис. 2. Коэффициенты уширения линий HD^{16}O воздухом в зависимости от J : из БД HITRAN-2008 (кружочки) и из работы Пташника и Шайна [5] (сплошная линия) и $J'J''$ -зависимости для P -, Q - и R -ветвей

Для $J'J''$ -зависимости оценка значений коэффициентов уширения воздухом для больших J проводилась с использованием полуэмпирической методики [(см. формулу (9)]. Численные значения $J'J''$ приведены в столбцах 2–4 табл. 2.

Значения коэффициента уширения воздухом и самоуширения линий HD¹⁶O (ветви *P*, *R* и *Q*) в зависимости от значения *J* верхнего уровня в диапазоне от 0 до 50

<i>J'</i>	Уширение воздухом, см ⁻¹ /атм			Коэффициент самоуширения, см ⁻¹ /атм			<i>n</i> _{air}	<i>J'</i>
	Ветвь							
	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>		
0	0,0969	—	—	0,4550	—	—	0,78	0
1	0,0981	0,0975	0,1010	0,4663	0,4587	0,4530	0,78	1
2	0,0944	0,0977	0,0966	0,4597	0,4627	0,4605	0,78	2
3	0,0906	0,0943	0,0918	0,4466	0,4571	0,4493	0,77	3
4	0,0861	0,0909	0,0860	0,4212	0,4473	0,4258	0,73	4
5	0,0817	0,0862	0,0815	0,3996	0,4206	0,3987	0,69	5
6	0,0775	0,0814	0,0779	0,3710	0,3989	0,3740	0,64	6
7	0,0744	0,0774	0,0747	0,3501	0,3721	0,3554	0,59	7
8	0,0705	0,0731	0,0703	0,3243	0,3475	0,3333	0,53	8
9	0,0670	0,0695	0,0670	0,3006	0,3231	0,3161	0,49	9
10	0,0611	0,0660	0,0620	0,2816	0,3032	0,3019	0,45	10
11	0,0571	0,062	0,0596	0,2614	0,2935	0,2809	0,41	11
12	0,0505	0,0581	0,0543	0,2289	0,2705	0,2632	0,39	12
13	0,0451	0,0545	0,0498	0,2053	0,2504	0,2364	0,37	13
14	0,0391	0,0480	0,0436	0,1897	0,2196	0,2046	0,36	14
15	0,0363	0,0431	0,0397	0,1741	0,1887	0,1814	0,36	15
16	0,0299	0,0392	0,0345	0,1623	0,1751	0,1687	0,38	16
17	0,0253	0,0336	0,0295	0,1510	0,1625	0,1568	0,41	17
18	0,0226	0,0296	0,0261	0,1408	0,1512	0,1460	0,41	18
19	0,0178	0,0249	0,0213	0,1316	0,1410	0,1363	0,41	19
20	0,0156	0,0210	0,0183	0,1234	0,1318	0,1276	0,41	20
21	0,0136	0,0178	0,0157	0,1159	0,1235	0,1197	0,41	21
22	0,0125	0,0164	0,0145	0,1092	0,1160	0,1126	0,41	22
23	0,0115	0,0151	0,0133	0,1030	0,1093	0,1062	0,41	23
24	0,0105	0,0137	0,0121	0,0975	0,1031	0,1003	0,41	24
25	0,0100	0,0128	0,0114	0,0924	0,0976	0,0950	0,41	25
26	0,0094	0,0123	0,0109	0,0878	0,0925	0,0902	0,41	26
27	0,0089	0,0118	0,0103	0,0836	0,0879	0,0858	0,41	27
28	0,0083	0,0114	0,0098	0,0796	0,0836	0,0816	0,41	28
29	0,0077	0,0109	0,0093	0,0761	0,0797	0,0779	0,41	29
30	0,0072	0,0104	0,0088	0,0727	0,0761	0,0744	0,41	30
31	0,0065	0,0098	0,0081	0,0697	0,0728	0,0713	0,41	31
32	0,0058	0,0091	0,0075	0,0668	0,0697	0,0683	0,41	32
33	0,0052	0,0084	0,0068	0,0642	0,0668	0,0655	0,41	33
34	0,0045	0,0078	0,0061	0,0617	0,0642	0,0630	0,41	34
35	0,0038	0,0071	0,0055	0,0594	0,0617	0,0606	0,41	35
36	0,0037	0,0069	0,0053	0,0572	0,0594	0,0583	0,41	36
37	0,0036	0,0067	0,0051	0,0552	0,0572	0,0562	0,41	37
38	0,0035	0,0065	0,0050	0,0533	0,0552	0,0543	0,41	38
39	0,0034	0,0063	0,0048	0,0515	0,0533	0,0524	0,41	39
40	0,0033	0,0061	0,0047	0,0498	0,0515	0,0507	0,41	40
41	0,0032	0,0059	0,0045	0,0483	0,0498	0,0491	0,41	41
42	0,0030	0,0057	0,0043	0,0467	0,0483	0,0475	0,41	42
43	0,0029	0,0054	0,0042	0,0453	0,0468	0,0461	0,41	43
44	0,0028	0,0052	0,0040	0,0440	0,0453	0,0447	0,41	44
45	0,0027	0,0050	0,0038	0,0427	0,0440	0,0434	0,41	45
46	0,0026	0,0048	0,0037	0,0416	0,0427	0,0422	0,41	46
47	0,0025	0,0046	0,0036	0,0403	0,0416	0,0410	0,41	47
48	0,0025	0,0045	0,0035	0,0393	0,0404	0,0399	0,41	48
49	0,0024	0,0043	0,0033	0,0383	0,0393	0,0388	0,41	49
50	0,0023	0,0041	0,0032	0,0372	0,0383	0,0378	0,41	50

На рис. 3 представлены коэффициенты самоуширения HD¹⁶O из БД HITRAN-2008 и полученные нами для *P*-, *Q*- и *R*-ветвей. Эти же данные представлены в столбцах 5–7 табл. 2. Коэффициенты для *J* > 13 (*P*-, *Q*- и *R*-ветви) получены осреднением коэффициентов самоуширения для всех теоретически возможных переходов данной ветви с данного *J*, рассчитанных по формуле (7).

Например, для *Q*-ветви для *J* = 20 рассчитывались переходы 20_{0,20} → 20_{1,19}, 20_{2,19}, 20_{3,17}, 20_{3,16}

и т.д.; 20_{1,20} → 20_{1,19}, 20_{2,19},... и т.д. и переходы с нижних уровней с другой симметрией: 20_{1,19} → 20_{0,20}, 20_{1,20},... и т.д. Затем они все усреднялись, и получалось одно значение для *J* = 20 *Q*-ветви. Подобную процедуру усреднения, пользуясь БД HITRAN, можно провести только для *J* < 13 ввиду недостатка данных для разных типов переходов. Для больших *J*, к примеру, практически отсутствуют переходы с уровней, у которых *J* ~ *K*_{*a*} и *K*_{*a*} ~ *K*_{*c*}, а есть только переходы уровней типа *J* ~ *K*_{*c*}.

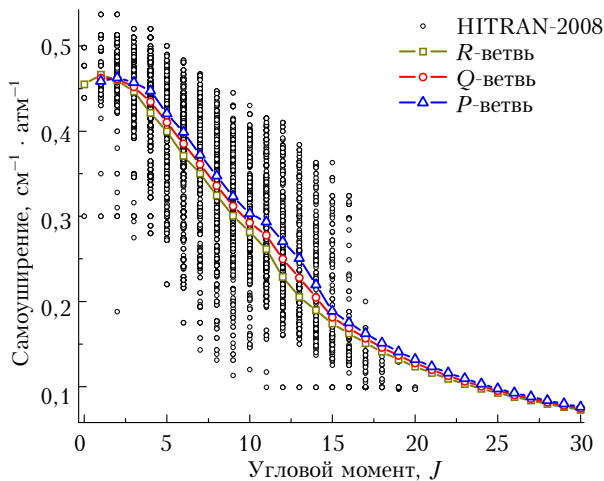


Рис. 3. Коэффициенты самоуширения линий HD¹⁶O из БД HITRAN-2008 (кружки) и наши оценки для P-, Q- и R- ветвей

На рис. 3 также можно отметить осредненные значения, используемые в БД HITRAN, например 0,1 см⁻¹ для ряда данных от J = 10 до J = 20.

В табл. 2 представлены данные, полученные для уширения воздухом, самоуширения в зависимости от типа полосы и вращательного квантового числа J.

В предпоследней колонке приведен коэффициент температурной зависимости, взятый из работы [6, табл. 7].

На рис. 4 представлено сравнение коэффициентов уширения воздухом для переходов HD¹⁶O из БД HITRAN-2008 с данными, полученными нами с использованием формулы (7) и J'J''-зависимости, а также из работы [5].

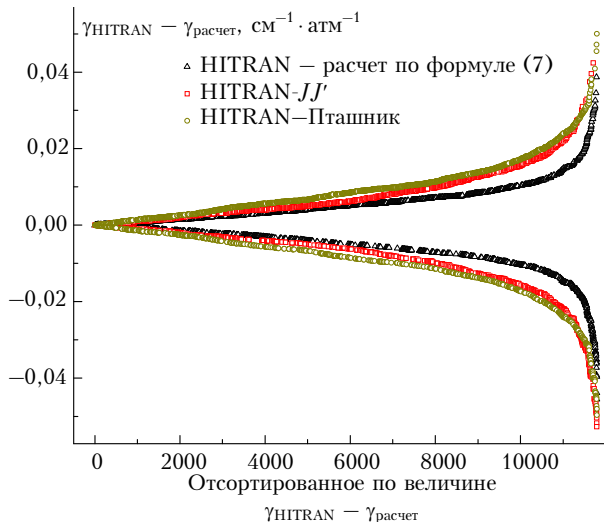


Рис. 4. Сравнение коэффициентов уширения воздухом HD¹⁶O из БД HITRAN-2008 с расчетом по формуле (7), JJ'-зависимостью и линейной оценкой [5]

Для сравнения сначала из БД HITRAN-2008 убрали все данные с большими ошибками по уширению воздуха, интенсивностям и центрам переходов. Таким образом, осталось 11792 значения коэффици-

ента уширения воздухом. Для этих переходов имеются полные наборы квантовой идентификации, что позволило провести оценку уширений линий тремя методами: по формуле (7), с использованием J'J''-зависимости (см. табл. 2) и линейной зависимости из работы [5]. Полученные этими методами значения полуширин сравнивались с данными [6]. Отсортированные по возрастанию отклонения (сортировка проводилась по модулю) представлены на рис. 4.

Видно, что лучше всего совпадают с БД HITRAN-2008 данные, полученные по формуле (7): максимальные расхождения в этом случае не превышают 0,04 см⁻¹.

Заключение

Получены коэффициенты уширения, самоуширения и коэффициенты температурной зависимости для всех теоретически возможных переходов HDO из лайн-листа VTT [16] в диапазоне до 25000 см⁻¹ и до J < 51.

Таким образом, мы можем сказать, что получены значения параметров конура линий с точностью, достаточной для многих приложений.

Показано, что JJ'-зависимости работают не только для основной изотопической модификации H₂¹⁶O (см. [29]), но и для HDO.

Подходы для расчета коэффициентов уширения и самоуширения линий HDO, представленные в настоящей статье, могут быть применены также для лайн-листа Partridge-Schwenke [8, 22].

Программа VTT-HW.f90 для расчета полуширин и самоуширений расчета лайн-листа VTT доступна на сайте <http://www.exomol.com/> и <ftp://ftp.iao.ru/pub/VTT>.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 09-05-00889а, 11-02-93112-НЦИЛ_а) и Программы РАН 3.9 «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения».

1. Tennyson J., Harris G.J., Barber R.J., La Delfa S., Voronin B.A., Kaminsky B.M., Pavlenko Y.V. Molecular line lists for modelling the opacity of cool stars // *Mol. Phys.* 2007. V. 105, N 5–7. P. 701–714.
2. Béjar V.J.S., Zapatero Osorio M.R., Rebolo R. A search for Very Low Mass Stars and Brown Dwarfs in the Young σ Orionis Cluster // *Astrophys. J.* 1999. V. 521, N 2. P. 671–681.
3. Fedorova A., Korablev O., Vandaele A.C., Bertaux J.L., Belyaev D., Mahieux A., Neefs E., Wilquet W.V., Drummond R., Montmessin F., Villard E. HDO and H₂O vertical distributions and isotopic ratio in the Venus mesosphere by SOIR spectrometer onboard Venus-Express. // *J. Geophys. Res.* 2008. V. 113. E00B22. P. 1–16.
4. De Bièvre P., Holden N.E., Barnes I.L. Isotopic Abundances and Atomic Weights of the Elements // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1984. V. 13, N 3. P. 809–891.
5. Пташник И.В., Шайн К.П. Влияние обновления спектроскопической информации на расчет потоков солнечной радиации в атмосфере // *Оптика атмосф. и океана.* 2003. Т. 16, № 3. С. 276–281.
6. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Chris Benner D., Birk M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M.,

- Flaud J.-M., Gamache 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 2. P. 139–204.
7. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gama-che R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., La-come N., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Pereva-lov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Šimečková M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. The HITRAN 2008 molecular spec-troscopic database // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2009. V. 110, N 9–10. P. 533–572. (URL: <http://cfa-www.harvard.edu/hitrان>)
 8. Partridge H., Schwenke D. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experi-mental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106, N 11. P. 4618–4639.
 9. Learner R.C.M., Zhong W., Haigh J.D., Belmiloud D., Clarke J. The contribution of unknown weak water vapor lines to the absorption of solar radiation // *Geophys. Res. Lett.* 1999. V. 26, N 24. P. 3609–3612.
 10. Быков А.Д., Воронин Б.А., Науменко О.В., Сини-ца Л.Н., Фирсов К.М., Чеснокова Т.Ю. Вклад сла-бых линий поглощения водяного пара в ослабление коротковолнового излучения // *Оптика атмосф. и океана*. 1998. Т. 12, № 9. С. 790–795.
 11. Воронин Б.А., Серебренников А.Б., Чеснокова Т.Ю. Оценка роли слабых линий поглощения водяного пара в переносе солнечного излучения // *Оптика атмосф. и океана*. 2001. Т. 11, № 14. С. 788–791.
 12. Воронин Б.А., Насриддинов И.М., Серебренников А.Б., Чеснокова Т.Ю. Моделирование переноса солнечного излучения с учетом слабых линий поглощения водяного пара в различных аэрозольных условиях // *Оптика атмосф. и океана*. 2003. Т. 16, № 3. С. 298–302.
 13. Пташник И.В. Поглощение солнечной радиации в-дяным паром: возможные аномалии // *Оптика ат-мосф. и океана*. 2004. Т. 17, № 11. С. 899–902.
 14. Воронин Б.А., Воронина С.С. Роль слабых линий по-глощения водяного пара в ослаблении узкополосного лазерного излучения в микроокнах прозрачности ат-мосферы // *Оптика атмосф. и океана*. 2002. Т. 15, № 4. С. 360–363.
 15. Воронин Б.А., Воронина С.С., Воронина Ю.В., Ла-вренцьева Н.Н. Параметры линий водяного пара и пропускание атмосферы в районе 0,69 мкм // *Оптика атмосф. и океана*. 2002. Т. 17, № 12. С. 1071–1077.
 16. Voronin B.A., Tennyson J., Tolchenov R.N., Lugovs-koj A.A., Yurchenko S.N. A high accuracy computed line list for the HDO molecule // *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.* 2010. V. 402. P. 492–496.
 17. Tennyson J., Kostin M.A., Barletta P., Harris G.J., Polyansky O.L., Ramanlal J., Zobov N.F. DVR3D: a program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules // *Comput. Phys. Com-mun.* 2004. V. 163, N 2. P. 85–116.
 18. Yurchenko S.N., Voronin B.A., Tolchenov R.N., Doss N., Naumenko O.V., Thiel W., Tennyson J. Potential energy surface of HDO up to 25000 cm⁻¹ // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128, N 4. P. 044312.
 19. Lodi L., Tolchenov R.N., Tennyson J., Lynas-Gray A.E., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L., Csaszar A.G., van Stralen J., Visscher L. A high accuracy dipole sur-face for water // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128, N 4. P. 044304.
 20. URL: <ftp://cdsarc.u-strasbg.fr/cats/VI/127>
 21. URL: <http://www.tampa.phys.ucl.ac.uk/ftp/astrodata/HDO/>
 22. Schwenke D., Partridge H. Convergence testing of the analytic representation of an ab initio dipole moment function for water: Improved fitting yields improved in-tensities // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113, N 16. P. 6592–6597.
 23. URL: <http://spectra.iao.ru>
 24. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. A high accuracy computed water line list // *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.* 2006. V. 368, N 3. P. 1087–1094.
 25. Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Mishina T.P., Sinit-sa L.N., Barber R.J., Tolchenov R.N., Tennyson J. Water vapor line width and shift calculations with accu-rate vibration-rotation wave functions // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2008. V. 109, N 10. P. 1834–1844.
 26. Лавренцьева Н.Н. Вращательная зависимость уши-рения линий H₂O полосы ν₂ // *Оптика и спектроско-пия*. 2004. Т. 96, № 2. С. 247–253.
 27. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semi-classical molecular line broadening calculations // *J. de Physique*. 1979. V. 40. P. 923–943.
 28. Стариков В.И., Лавренцьева Н.Н. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов / Под ред. К.М. Фирсова. Томск: Изд-во ИОА СО РАН. 2006. 307 с.
 29. Voronin B.A., Lavrentieva N.N., Mishina T.P., Ches-nokova T.Yu., Barber M.J., Tennyson J. Estimation of the “J” dependence of water vapor line broadening pa-rameters // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2010. V. 111. P. 2308–2314.
 30. Лавренцьева Н.Н. Полуэмпирический подход к рас-чету уширения и сдвига линий H₂O и CO₂ давлением буферных газов // *Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия: Коллективная монография / Под ред. Л.Н. Синицы, Е.А. Виноградова. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2004. С. 375–397.*
 31. Tsao C.J., Curmutte B. Line-widths of pressure-broadened spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 1962. V. 2. P. 41–91.
 32. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitisa L. Semi-empiric approach to the calculation of H₂O and CO₂ line broad-ening and shifting // *Mol. Phys.* 2004. V. 102, N 14–15. P. 1653–1658.

B.A. Voronin, N.N. Lavrent'eva, A.A. Lugovskoi, A.D. Bykov, V.I. Starikov, J. Tennyson. Air- and self-broadening coefficients of HD¹⁶O spectral lines.

The dependence of the HD¹⁶O line broadening coefficients on the “good” quantum numbers – angular momentum and symmetry of the upper and lower levels – is analysed for rotational quantum numbers *J* up to 50. Dependencies have been investigated for the different branches: *P*, *Q* and *R*. Results are obtained using three different methods: by averaging the broadening coefficients from HITRAN-2008 for small *J* values, by averaging the calculated, semi-empirical data for high *J* (up to 50) and also used semiempirical model if for tran-sition there are full set of quantum numbers. The resulting data can be used to calculate, with reasonable accu-racy, spectra of water vapour with millions of weak lines included, for example linelist VTT (Voronin, Tenny-son, Tolchenov) – 700.000.000 transitions.