

О.Н. Сулакшина, Ю.Г. Борков, Р.О. Мануйлова¹

Параметры спектральных линий горячих переходов, формирующих 6,3-мкм полосу водяного пара

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

¹ *НИИ физики при С.-Петербургском государственном университете, Петродворец, г. С.-Петербург*

Поступила в редакцию 13.03.2001 г.

С целью обновления спектроскопической информации для исследования кинетики колебательных состояний молекулы воды в средней атмосфере и неравновесных эмиссий атмосферы были проведены оценки интенсивностей линий горячих полос водяного пара в спектральном диапазоне 1500–2100 см⁻¹. Горячие полосы в этом участке спектра обусловлены переходами с первой триады колебательных состояний на вторую триаду возбужденных колебательных состояний (110, 011, 030).

Расчет центров линий проводился на основе метода эффективных гамильтонианов с использованием метода G-функций. Параметры эффективного дипольного момента оценивались исходя из найденных авторами значений производных функции дипольного момента для молекулы воды.

Введение

Исследование кинетики колебательных состояний молекулы воды в средней атмосфере и неравновесных эмиссий атмосферы в инфракрасных колебательно-вращательных полосах от 1,4 до 6,3 мкм актуально в связи с необходимостью разработки новых, учитывающих нарушение локального термодинамического равновесия (ЛТР), методов дистанционного зондирования водяного пара в стратосфере и мезосфере. Важность точного знания содержания водяного пара в верхней стратосфере и мезосфере связана с тем, что благодаря фотодиссоциации его концентрация тесно связана с содержанием водород- и кислородсодержащих компонентов атмосферы (H, OH, O, O₃ и др.) на этих высотах. Актуальность мониторинга водяного пара в мезосфере обострилась в связи с обозначившейся проблемой долговременных трендов температуры (до 30 К за 40 лет на высоте 87 км), состава и свечений средней атмосферы [1–2]. В частности, требует объяснения предсказываемое на основании обнаруженных трендов за 40 лет сильное уменьшение содержания озона в окрестности мезопаузы.

В последнее время спектры излучения атмосферы в области ИК-полос водяного пара получают не только при широкополосных спутниковых измерениях (ISAMS/UARS [3]), но и в экспериментах со средним разрешением (1 см⁻¹) (CIRRIS-1A, [4]), планируются также эксперименты с высоким разрешением (MIPAS-ENVISAT-1, [5]).

В связи с необходимостью интерпретации измерений, в особенности с высоким разрешением, в модели колебательной кинетики молекулы H₂O необходимо увеличить число возбужденных состояний и соответственно число колебательно-вращательных переходов.

По нашим оценкам, необходимо учесть 13 состояний, начиная с первого возбужденного состояния с квантовыми числами 010 и энергией 1595 см⁻¹ и до состояния 002 с энергией 7445 см⁻¹ и 33 колебательных перехода, в отличие от предыдущих исследований [6, 7], где учитывалось не более 6 состояний и 10 переходов. Современная база данных по спектроскопическим параметрам атмосферных газов HITRAN не содержит всей необходимой информации и имеет ошибки в расчетах интенсивностей горячих полос. В работах [8, 9] проведен расчет совокупности колебательных состояний молекулы воды до энергий 28000 см⁻¹, и интенсивности переходов оценивались из информации о функции дипольного момента, полученной с помощью ab initio расчетов. Хотя квантово-химические расчеты и дают качественно правильное описание, но они не обладают достаточной точностью для воспроизведения экспериментальных величин, характеризующих переходы на высоковозбужденные состояния.

В данной статье представлен расчет параметров спектральных линий горячих переходов, формирующих полосу 6,3 мкм, это переходы с первой триады возбужденных состояний (020, 100, 001) на вторую триаду возбужденных состояний (030, 110, 011). Диаграмма уровней приведена на рис. 1. При расчетах использовались известные методы эффективных операторов – гамильтониана и дипольного момента [10–13], которые хорошо себя зарекомендовали при обработке полиад взаимодействующих состояний, так как обладают лучшими экстраполяционными свойствами. Параметры эффективного дипольного момента оценивались исходя из найденных авторами значений производных функции дипольного момента для молекулы воды [14, 15]. Проведено сравнение рассчитанных нами значений параметров с известными в литературе

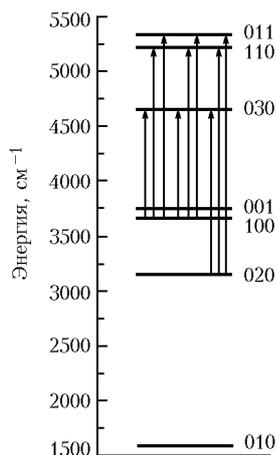


Рис. 1. Диаграмма колебательных уровней энергии молекулы воды в области энергий 1500–5500 см⁻¹

(см., например, [9]). Преимуществом данного метода является то, что при выполнении расчета нет необходимости использовать суперкомпьютеры.

Теоретические модели

Эффективный гамильтониан

При расчетах колебательно-вращательных уровней энергии первой и второй триады строился эффективный вращательный гамильтониан для группы резонирующих состояний \tilde{H}_{eff} , учитывающий все резонансные взаимодействия, возникающие между этими состояниями:

$$\tilde{H}_{\text{eff}} = \tilde{H}_{\text{diag}} + \tilde{H}_{\text{int}}, \quad (1)$$

где \tilde{H}_{diag} оператор представляет диагональную часть, т.е. эффективный гамильтониан каждого из взаимодействующих состояний, а оператор \tilde{H}_{int} описывает резонансные взаимодействия типа Ферми и Кориолиса. Известно, что для исследования вращательной структуры энергетического спектра молекулы воды используются различные модели эффективных вращательных операторов [16]. В данной работе выбран метод G -функций [17–19], хорошо зарекомендовавший себя при описании аномальных центробежных эффектов. Для каждого из состояний эффективный вращательный гамильтониан \tilde{H}_{diag} записывался в виде суммы диагонального и недиагонального операторов, относительно волновых функций [16]:

$$\tilde{H}_{\text{diag}} = {}^d H_{\text{rot}} + {}^{\text{n.d.}} H_{\text{rot}}, \quad (2)$$

где

$${}^d H_{\text{rot}} = \sum_m g_m^{(J)} \{G(\alpha^{(J)})\}_m^m, \\ {}^{\text{n.d.}} H_{\text{rot}} = \sum_m u_m^{(J)} \left[(J_+^2 + J_-^2) \{G(\beta^{(J)})\}_m^m \right]_+, \quad (3)$$

$m = 0, 1, 2, 3 \dots$; J_{\pm} – лестничные операторы углового момента; $[A, B]_+ = AB + BA$; G – простые неполоynomialные функции углового момента:

$$G(\alpha^{(J)}) = \frac{2}{\alpha^{(J)}} \left\{ \sqrt{1 + \alpha^{(J)} J_z^2} - 1 \right\}. \quad (4)$$

Формально $\alpha^{(J)}$, $\beta^{(J)}$ и $g^{(J)}$, $u^{(J)}$ в соотношениях (3), (4) являются вращательными операторами:

$$\alpha^{(J)} = \sum_n \alpha_n J^{2n}; \quad g_m^{(J)} = \sum_n g_{nm} J^{2n}; \quad (5)$$

$$\beta^{(J)} = \sum_n \beta_n J^{2n}; \quad u_m^{(J)} = \sum_n u_{nm} J^{2n}. \quad (5a)$$

В данной статье приводятся только характерные особенности модели, более подробное описание можно найти в оригинальной статье [16]. Операторы взаимодействия типа Ферми и Кориолиса записывались в следующем виде:

$$H_F^{VV'} = F_0 + F_J^{VV'} J^2 + F_K^{VV'} J_Z^2 + \\ + F_{XY}^{VV'} (J_+^2 + J_-^2) + F_{JZ}^{VV'} J^2 J_Z^2, \quad (6) \\ H_C^{VV'} = C_0^{VV'} (J_+ - J_-) + C_1^{VV'} \{J_+ (J_Z + 1/2) + \\ + (J_Z + 1/2) J_-\} + C_2^{VV'} J^2 (J_+ - J_-) + \\ + C_3^{VV'} J^2 \{J_+ (J_Z + 1/2) + (J_Z + 1/2) J_-\} + \\ + C_4^{VV'} J^4 (J_+ - J_-) C_5^{VV'} \{J_+^3 (J_Z + 3/2)^2 - \\ - (J_Z + 3/2) J_-^3\}. \quad (6a)$$

Оператор эффективного дипольного момента

Для расчета интенсивностей линий отдельных полос $(v_1 v_2 v_3) \rightarrow (v'_1 v'_2 v'_3)$ использовался формализм эффективного оператора дипольного момента, который существенно облегчает процедуру расчета вероятностей переходов, заменяя вычисление матричных элементов дипольного момента молекулы по точным волновым функциям:

$$\langle \Psi_a | \mu_Z | \Psi_b \rangle = {}^{\text{eff}} \langle \Psi_a | \tilde{\mu}_Z | \Psi_b \rangle^{\text{eff}} \quad (7)$$

на вычисление матричных элементов от преобразованного дипольного момента по эффективным волновым функциям

$$|\Psi\rangle^{\text{eff}} = |v_1 v_2 v_3 J K_a K_c\rangle^{\text{eff}} = \sum_{v \in \{P\}} |V\rangle \sum_K C_{JK\gamma}^V |JK\gamma\rangle,$$

где V пробегает все значения в заданной полиаде P ; $|V\rangle \equiv |v_1\rangle |v_2\rangle |v_3\rangle$ – волновые функции гармонического осциллятора; $|JK\gamma\rangle$ – симметризованные вращательные волновые функции, а собственные векторы $C_{JK\gamma}^V$ находятся из диагонализации матрицы эффективного гамильтониана, т.е. при обработке центров линий либо уровней энергии.

Эффективный оператор дипольного момента [12] представляется в виде

$$\tilde{\mu}_Z = \sum_{VV'} |\mathbf{V}\rangle {}^{VV'}\tilde{\mu}_Z \langle \mathbf{V}'|, \quad (8)$$

где ${}^{VV'}\tilde{\mu}_Z = \langle \mathbf{V}'|\tilde{\mu}_Z|\mathbf{V}\rangle$ – так называемый преобразованный момент перехода. Такая процедура определяет преобразованные операторы момента перехода как чисто вращательные операторы, зависящие от направляющих косинусов Φ_α и компонент оператора углового момента J_α . Оператор ${}^{VV'}\tilde{\mu}_Z$ разлагается в ряд по вращательным операторам

$${}^{VV'}\tilde{\mu}_Z = \sum_j {}^{VV'}\mu_j A_j, \quad (8a)$$

где j нумерует элементарные вращательные операторы. Стандартное определение вращательных операторов A_j для полос A - и B -типа вплоть до $j = 8$ приведено в [20]. В этом случае расчет сил линий колебательно-вращательных переходов

$$S_{ab} = \left| \sum_{VV'KK'} C_{JK\gamma}^V C_{J'K'\gamma'}^{V'} \sum_j {}^{VV'}\mu_j \langle JK\gamma|A_j|J'K'\gamma'\rangle \right|^2 \quad (9)$$

зависит от знаний коэффициентов $C_{JK\gamma}^V$, определяемых из диагонализации матрицы эффективного гамильтониана (1), и коэффициентов ${}^{VV'}\mu_j$, рассматриваемых как эмпирические параметры, значения которых находятся из решения обратной задачи для интенсивностей линий.

Расчет параметров линий и обсуждение результатов

Для расчета центров линий использовались параметры эффективных гамильтонианов, приведенные в табл. 1 и 2. Эти параметры были найдены в результате обработки экспериментальных уровней энергий первой [21] и второй триады [22].

Таблица 1

Спектроскопические постоянные для первой триады взаимодействующих состояний молекулы воды, см^{-1}

Состояние 001		Состояние 020		Состояние 100	
<i>Диагональная часть</i>					
Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$A_0 \cdot 10^{-2}$	$0,744 \pm 0,013$	$A_0 \cdot 10^{-2}$	$2,67 \pm 0,10$	$A_0 \cdot 10^{-2}$	$0,921 \pm 0,025$
G_{00}	$3755,933 \pm 0,002$	$A_1 \cdot 10^{-4}$	$-0,16 \pm 0,06$	G_{00}	$3654,1552 \pm 0,0018$
G_{10}	$11,7831 \pm 0,0001$	G_{00}	$3154,5310 \pm 0,0002$	G_{10}	$11,6973 \pm 0,0003$
$G_{20} \cdot 10^{-2}$	$-0,1289 \pm 0,0003$	G_{10}	$11,9151 \pm 0,0003$	$G_{20} \cdot 10^{-2}$	$-0,1241 \pm 0,0003$
$G_{30} \cdot 10^{-6}$	$0,55 \pm 0,02$	$G_{20} \cdot 10^{-2}$	$-0,159 \pm 0,001$	$G_{30} \cdot 10^{-6}$	$0,51 \pm 0,02$
G_{01}	$14,8660 \pm 0,0004$	$G_{30} \cdot 10^{-5}$	$0,159 \pm 0,016$	G_{01}	$15,4336 \pm 0,0005$
$G_{11} \cdot 10^{-2}$	$0,578 \pm 0,001$	$G_{40} \cdot 10^{-8}$	$-0,44 \pm 0,07$	$G_{11} \cdot 10^{-2}$	$0,5514 \pm 0,0012$
$G_{21} \cdot 10^{-5}$	$-0,22 \pm 0,02$	G_{01}	$23,671 \pm 0,001$	$G_{21} \cdot 10^{-5}$	$-0,207 \pm 0,025$
$G_{02} \cdot 10^{-2}$	$-0,13 \pm 0,04$	$G_{11} \cdot 10^{-2}$	$1,125 \pm 0,004$	$G_{02} \cdot 10^{-2}$	$0,49 \pm 0,09$
$G_{12} \cdot 10^{-5}$	$-0,41 \pm 0,07$	$G_{31} \cdot 10^{-6}$	$0,109 \pm 0,004$	$G_{12} \cdot 10^{-5}$	$-0,38 \pm 0,09$
$G_{03} \cdot 10^{-5}$	$-0,87 \pm 0,16$	$G_{02} \cdot 10^{-2}$	$4,49 \pm 0,60$	$G_{03} \cdot 10^{-4}$	$-0,23 \pm 0,06$
		$G_{12} \cdot 10^{-3}$	$-0,15 \pm 0,03$		
		$G_{22} \cdot 10^{-6}$	$-0,92 \pm 0,06$		
		$G_{03} \cdot 10^{-3}$	$-0,14 \pm 0,05$		
		$G_{13} \cdot 10^{-5}$	$0,309 \pm 0,030$		
		$G_{04} \cdot 10^{-5}$	$-0,219 \pm 0,038$		
<i>Недиагональная часть</i>					
$B_0 \cdot 10^{-1}$	$0,10 \pm 0,01$	$B_0 \cdot 10^{-1}$	$0,55 \pm 0,06$	$B_0 \cdot 10^{-1}$	$0,141 \pm 0,018$
U_{00}	$1,3229 \pm 0,0001$	U_{00}	$1,4652 \pm 0,0001$	U_{00}	$1,3007 \pm 0,0001$
$U_{10} \cdot 10^{-3}$	$-0,527 \pm 0,002$	$U_{10} \cdot 10^{-3}$	$-0,663 \pm 0,003$	$U_{10} \cdot 10^{-3}$	$-0,501 \pm 0,002$
$U_{20} \cdot 10^{-6}$	$0,27 \pm 0,07$	$U_{20} \cdot 10^{-6}$	$0,494 \pm 0,025$	$U_{20} \cdot 10^{-6}$	$0,244 \pm 0,018$
$U_{01} \cdot 10^{-2}$	$-0,123 \pm 0,001$	$U_{01} \cdot 10^{-2}$	$-0,909 \pm 0,007$	$U_{01} \cdot 10^{-2}$	$-0,128 \pm 0,001$
$U_{02} \cdot 10^{-4}$	$0,205 \pm 0,008$	$U_{21} \cdot 10^{-7}$	$-0,534 \pm 0,044$	$U_{02} \cdot 10^{-4}$	$0,226 \pm 0,009$
		$U_{02} \cdot 10^{-3}$	$0,251 \pm 0,011$		
		$U_{12} \cdot 10^{-6}$	$0,881 \pm 0,072$		
		$U_{03} \cdot 10^{-5}$	$-0,419 \pm 0,044$		

Резонансные постоянные					
Резонанс Ферми состояния 100-020		Резонанс Кориолиса состояния 020-001		Резонанс Кориолиса состояния 100-001	
F_0	38,15	C_0	$0,808 \pm 0,042$	C_0	$-0,147 \pm 0,009$
F_J	$0,0282 \pm 0,0016$	C_1	$0,113 \pm 0,002$	C_1	$0,308 \pm 0,001$
F_K	$-0,144 \pm 0,001$				
F_{xy}	$-0,0070 \pm 0,0003$				

Таблица 2

Спектроскопические постоянные для второй триады взаимодействующих состояний молекулы воды, см⁻¹

Состояние 110		Состояние 030		Состояние 011	
Диагональная часть					
Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$A_0 \cdot 10^{-2}$	$5,27 \pm 3,40$	$A_0 \cdot 10^{-2}$	$6,55 \pm 1,40$	$A_0 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \pm 0,07$
$A_1 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \pm 0,55$	$A_1 \cdot 10^{-4}$	$-2,49 \pm 0,24$	$A_1 \cdot 10^{-4}$	$1,603 \pm 0,003$
G_{00}	$5229,026 \pm 0,002$	$A_3 \cdot 10^{-8}$	$0,25 \pm 0,08$	G_{00}	$5331,268 \pm 0,002$
G_{10}	$11,738 \pm 0,001$	G_{00}	$4672,740 \pm 0,002$	G_{10}	$11,8013 \pm 0,0002$
$G_{20} \cdot 10^{-2}$	$-0,141 \pm 0,001$	G_{10}	$11,878 \pm 0,001$	$G_{20} \cdot 10^{-2}$	$-0,1450 \pm 0,0003$
$G_{30} \cdot 10^{-6}$	$0,71 \pm 0,11$	$G_{20} \cdot 10^{-2}$	$-0,174 \pm 0,001$	$G_{30} \cdot 10^{-6}$	$0,66 \pm 0,01$
$G_{40} \cdot 10^{-9}$	$-0,36 \pm 0,30$	$G_{30} \cdot 10^{-5}$	$0,115 \pm 0,016$	G_{01}	$17,7300 \pm 0,0008$
G_{01}	$18,467 \pm 0,002$	G_{01}	$30,223 \pm 0,003$	$G_{11} \cdot 10^{-2}$	$0,769 \pm 0,002$
$G_{11} \cdot 10^{-2}$	$0,75 \pm 0,01$	$G_{11} \cdot 10^{-2}$	$1,55 \pm 0,02$	$G_{21} \cdot 10^{-5}$	$0,266 \pm 0,019$
$G_{21} \cdot 10^{-5}$	$0,24 \pm 0,12$	$G_{21} \cdot 10^{-4}$	$0,53 \pm 0,05$	$G_{02} \cdot 10^{-2}$	$2,05 \pm 0,30$
$G_{31} \cdot 10^{-8}$	$0,73 \pm 0,53$	G_{02}	$0,24 \pm 0,11$	$G_{12} \cdot 10^{-3}$	$0,683 \pm 0,001$
G_{02}	$0,189 \pm 0,11$	$G_{12} \cdot 10^{-3}$	$-2,02 \pm 0,18$	$G_{03} \cdot 10^{-4}$	$-0,91 \pm 0,13$
$G_{12} \cdot 10^{-3}$	$0,82 \pm 0,25$	$G_{22} \cdot 10^{-6}$	$-2,48 \pm 1,06$		
$G_{03} \cdot 10^{-2}$	$-0,104 \pm 0,090$	$G_{32} \cdot 10^{-7}$	$0,17 \pm 0,08$		
$G_{22} \cdot 10^{-6}$	$-0,128 \pm 0,050$	$G_{03} \cdot 10^{-3}$	$-2,04 \pm 1,05$		
$G_{13} \cdot 10^{-5}$	$-0,419 \pm 0,220$	$G_{13} \cdot 10^{-5}$	$2,69 \pm 0,30$		
$G_{04} \cdot 10^{-6}$	$0,469 \pm 0,219$	$G_{23} \cdot 10^{-7}$	$-0,32 \pm 0,14$		
Недиагональная часть					
$B_0 \cdot 10^{-1}$	$1,25 \pm 0,01$	$B_0 \cdot 10^{-1}$	$0,94 \pm 0,11$	$B_0 \cdot 10^{-1}$	$5,76 \pm 0,03$
U_{00}	$1,3833 \pm 0,0002$	$B_1 \cdot 10^{-3}$	$-0,37 \pm 0,08$	U_{00}	$1,4057 \pm 0,0001$
$U_{10} \cdot 10^{-3}$	$-0,571 \pm 0,007$	$B_2 \cdot 10^{-6}$	$0,86 \pm 0,20$	$U_{10} \cdot 10^{-3}$	$-0,598 \pm 0,002$
$U_{20} \cdot 10^{-6}$	$0,34 \pm 0,06$	U_{00}	$1,5416 \pm 0,0003$	$U_{20} \cdot 10^{-6}$	$0,373 \pm 0,007$
$U_{01} \cdot 10^{-2}$	$-0,381 \pm 0,016$	$U_{10} \cdot 10^{-3}$	$-0,763 \pm 0,010$	$U_{01} \cdot 10^{-2}$	$-0,342 \pm 0,002$
$U_{11} \cdot 10^{-5}$	$-0,43 \pm 0,15$	$U_{20} \cdot 10^{-6}$	$0,575 \pm 0,095$	$U_{02} \cdot 10^{-4}$	$0,726 \pm 0,014$
$U_{12} \cdot 10^{-6}$	$0,27 \pm 0,13$	$U_{01} \cdot 10^{-2}$	$-2,658 \pm 0,067$	$U_{11} \cdot 10^{-5}$	$-0,36 \pm 0,01$
		$U_{11} \cdot 10^{-4}$	$0,11 \pm 0,04$		
		$U_{02} \cdot 10^{-3}$	$1,78 \pm 0,09$		
		$U_{12} \cdot 10^{-6}$	$-1,13 \pm 0,41$		
		$U_{03} \cdot 10^{-4}$	$-0,41 \pm 0,03$		
		$U_{04} \cdot 10^{-6}$	$0,25 \pm 0,03$		
Резонансные постоянные					
Резонанс Ферми между состояниями 110-030		Резонанс Кориолиса между состояниями 011-030		Резонанс Кориолиса между состояниями 011-110	
F_0	57,83115	C_0	$-0,84 \pm 0,03$	C_1	$-0,299 \pm 0,001$
F_J	$-0,121 \pm 0,005$	$C_2 \cdot 10^{-3}$	$-0,49 \pm 0,40$	C_3	$0,308 \pm 0,001$
F_K	$-0,179 \pm 0,001$	$C_3 \cdot 10^{-3}$	$0,411 \pm 0,024$	$C_4 \cdot 10^{-5}$	$0,102 \pm 0,018$
$F_{xy} \cdot 10^{-1}$	$-0,117 \pm 0,002$	$C_4 \cdot 10^{-5}$	$-0,61 \pm 0,14$	$C_5 \cdot 10^{-4}$	$-0,452 \pm 0,033$
$F_{JZ} \cdot 10^{-2}$	$0,177 \pm 0,006$	$C_5 \cdot 10^{-4}$	$0,149 \pm 0,015$		

Для первой триады были отобраны 363 уровня энергии до вращательного квантового числа $J = 10$ и определен набор из 66 параметров, который воспроизводит

эти экспериментальные уровни с точностью $0,0045 \text{ см}^{-1}$. Для второй триады резонирующих состояний были выбраны 578 уровней энергии до вращательного

квантового числа $J = 14$ и найден набор из 85 спектроскопических параметров, восстанавливающий экспериментальные уровни с точностью $0,011 \text{ см}^{-1}$.

Найденные спектроскопические постоянные позволили провести расчеты центров линий для системы горячих полос {030, 110, 011-001, 020, 100}. Для расчета интенсивностей линий горячих переходов {030-020, 110-100, 011-001} коэффициенты ${}^{VV'}\tilde{\mu}_j$ были пересчитаны исходя из известных эмпирических параметров для холодных переходов [23, 24]. Главные вклады в преобразованный момент переходов для полос {110-001, 011-100, 011-020} определялись нами из найденных значений второй ${}^2\mu_{23}$ и третьей ${}^2\mu_{123}$ производных функции дипольного момента молекулы воды [15] и приведены в табл. 3.

Следует отметить особенность, возникшую при расчете параметров преобразованного момента перехода полосы {110-020}. Известно, что значение второй производной функции дипольного момента ${}^x\mu_{12} = -(8,43 \pm 1,8) \cdot 10^{-3} \text{ Д}$, определяемое из эмпирических параметров полосы {110-000}, не позволяет восстанавливать вероятность горячей полосы {100-010} с экспериментальной точностью [25, 26]. Расчет с указанным значением дает заниженные величины интенсивностей в полосе {100-010}. Поэтому для

определения интенсивностей линий горячей полосы {110-020} были использованы пересчитанные полуэмпирические параметры момента перехода полосы {100-010} [26]. В табл. 3 приводятся параметры моментов переходов, которые были использованы в расчетах данной работы.

Таблица 3

Параметры колебательных моментов переходов ${}^{VV'}_j$, используемые в расчетах данной работы, Д (дебай)

Параметр	Переход 030-020	Переход 110-100	Переход 011-001
μ_1	0,22289	0,129	0,129
μ_2	$1,997 \cdot 10^{-5}$	$0,115 \cdot 10^{-4}$	$0,115 \cdot 10^{-4}$
μ_3	$1,00547 \cdot 10^{-4}$	$0,58 \cdot 10^{-4}$	$0,58 \cdot 10^{-4}$
μ_4	-0,01132	$-0,65 \cdot 10^{-2}$	$-6,5 \cdot 10^{-3}$
μ_5	$-3,96183 \cdot 10^{-4}$	$-0,229 \cdot 10^{-3}$	$-0,229 \cdot 10^{-3}$
μ_6	$-3,34867 \cdot 10^{-5}$	$-0,19 \cdot 10^{-4}$	$-0,19 \cdot 10^{-4}$
μ_7	$1,34642 \cdot 10^{-4}$	$0,777 \cdot 10^{-4}$	$0,777 \cdot 10^{-4}$
μ_8	$-1,54459 \cdot 10^{-5}$	$-0,89 \cdot 10^{-5}$	$-0,89 \cdot 10^{-5}$
	Переход 110-001	Переход 011-100	Переход 030-001
μ_1	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	0,0
	Переход 110-020	Переход 011-020	Переход 030-100
μ_1	0,0283	0,0354	0,0

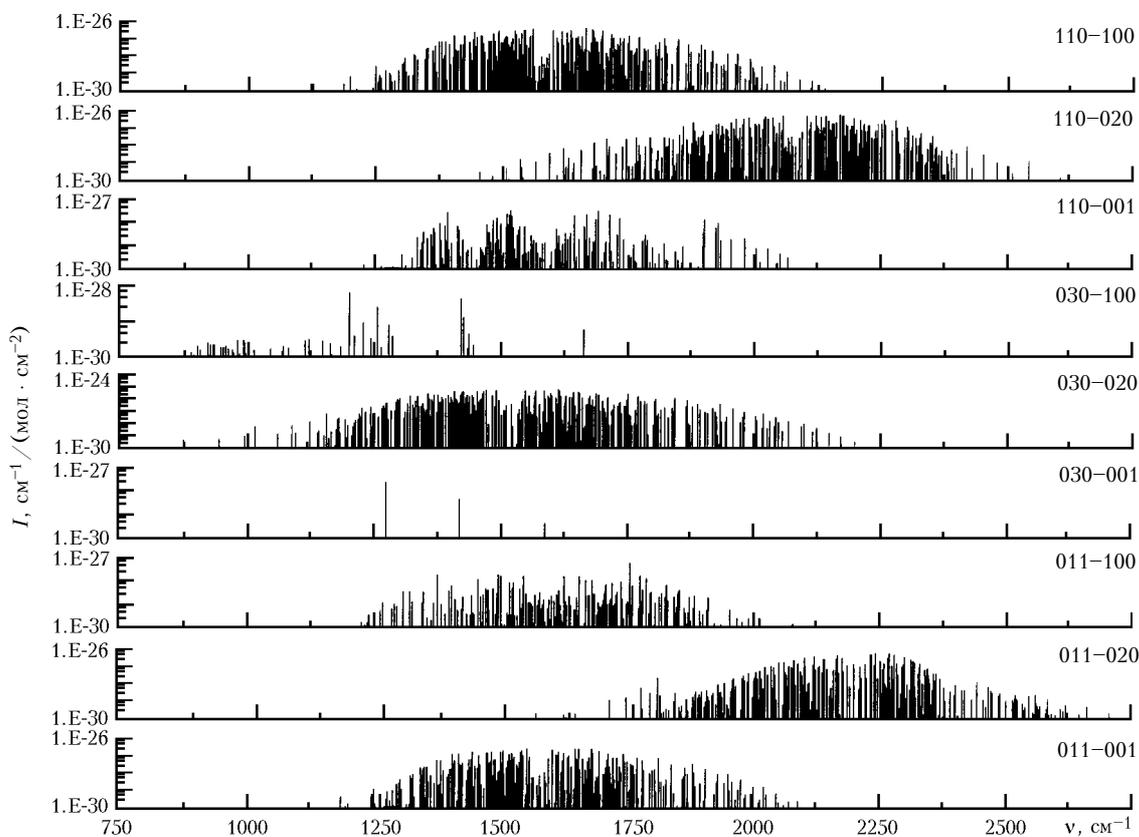


Рис. 2. Общий вид спектров поглощения горячих полос. Интенсивности приведены в логарифмической шкале

Параметры колебательных полос молекулы воды, попадающих в район 6,3 мк

Переход	Диапазон, см ⁻¹	Число линий	$I_{\max} \cdot 10^{24} \text{ см}^{-1} / (\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ K}$	Интегральная интенсивность $S \cdot 10^{24}$ см ⁻¹ / (мол · см ⁻²) при $T = 296 \text{ K}$	
				Наш расчет	Работа [9]
030-001	1238-1588	4	$0,2910 \cdot 10^{-3}$	$0,3500 \cdot 10^{-3}$	$0,3476 \cdot 10^{-3}$
030-020	872-2221	542	$0,1710 \cdot 10^{-2}$	5,678	7,113
030-100	889-1661	73	$0,7170 \cdot 10^{-4}$	$0,3388 \cdot 10^{-3}$	$0,1286 \cdot 10^{-2}$
110-001	1226-2127	255	$0,3970 \cdot 10^{-3}$	$0,6834 \cdot 10^{-2}$	$0,7985 \cdot 10^{-2}$
110-020	1454-2603	451	$0,8120 \cdot 10^{-2}$	0,2819	0,1261
110-100	1125-2137	472	$0,5810 \cdot 10^{-2}$	0,2061	0,2194
011-001	1133-2114	454	$0,3310 \cdot 10^{-2}$	0,1197	0,1263
011-020	1483-2712	452	$0,9170 \cdot 10^{-2}$	0,2221	0,2243
011-100	1208-2251	310	$0,8390 \cdot 10^{-3}$	$0,7866 \cdot 10^{-2}$	$0,7009 \cdot 10^{-2}$

В табл. 4 и на рис. 2 суммированы результаты расчетов параметров линий горячих полос, формирующих полосу 6,3 мк. В табл. 4 указаны частотные границы интервалов, число линий, попадающих в этот интервал, максимальное значение интенсивности в полосе, интегральные интенсивности полос. Значения интегральных интенсивностей полос находились путем прямого суммирования интенсивностей всех линий, начиная с $1,0 \cdot 10^{-30}$ (см⁻¹ / (мол · см⁻²) при $T = 296 \text{ K}$). Такое ограничение вполне оправдано при учете роли слабых линий поглощения. В табл. 4 приведено также сравнение наших расчетов с приведенными в [9]. Как видно из табл. 4, проведенные расчеты достаточно хорошо согласуются с результатами работы, где интенсивности линий вычислялись на основе *ab initio* расчетов функции дипольного момента молекулы H₂O. Различия в расчетах имеют свои объяснения. Для полосы 030-020, как отмечают сами авторы работы [9], полученное ими значение интегральной интенсивности превышает экспериментальное значение на 25%. На эту же величину оно превышает значение, полученное в данной работе. По другим полосам экспериментальные данные отсутствуют, и говорить о том, чей расчет точнее, невозможно.

Следует подчеркнуть, что известные базы данных HITRAN и GEISA не содержат подобных расчетов. Проведенный анализ экспериментальных данных по интенсивностям линий молекулы воды указывает на необходимость улучшения качественного описания интенсивностей [26, 27]. Улучшение моделей, используемых для обработки интенсивностей, позволит находить параметры функции дипольного момента молекулы воды с большей точностью, что, в свою очередь, улучшит прямые расчеты интенсивностей горячих полос.

Авторы выражают глубокую благодарность С.Н. Михайленко за полезные обсуждения и рекомендации, С.А. Ташкуну за предоставленную возможность пользоваться программой GIP.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 00-05-65082 и частичной поддержке гранта CNRS-RFBR PICS № 01-05-22002.

1. Golisyn G.S., Semenov A.I., Shefov N.N., Fishkova L.M., Perov S.P. Long-term temperature trends in the middle and upper atmosphere // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 23. N 14. P. 1741-1744.

2. Семенов А.И. Многолетние измерения высотных распределений озона и атомарного кислорода в нижней термосфере // *Геоматизм и аэрон.* 1997. Т. 37. N 3. С. 132-142.
3. Zaragoza G., Lopez-Puertas M., Lambert A., Remedios J.J., Taylor F.W. Nonlocal thermodynamic equilibrium in H₂O 6,9 mkm emission as measured by the improved stratospheric and mesospheric sounder // *J. Geophys. Res.* D. 1998. V. 103. N 23. P. 31293-31308.
4. Zhou D.K., Mlynczak M.G., Lopez-Puertas M., Zaragoza G. Evidence of non-LTE effects in mesospheric water vapor from spectrally-resolved emissions observed by CIRIS-IA // *Geophys. Res. Lett.* 1999. V. 26. N 1. P. 67-70.
5. Lopez-Puertas M., Zaragoza G., Lopez-Valverde M.A., Martin-Torres F.J., Shved G.M., Manuilova R.O., Kutepov A.A., Gusev O.A., Von Clarmann T., Stiller G., Wegner A., Oelhaf H., Edwards D.P., Flaud J.-M. Non-local thermodynamic equilibrium limb radiances for MIPAS instrument on ENVISAT-1 // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 59. N 3-5. P. 377-403.
6. Manuilova R.O., Shved G.M. The 2,7 and 6,3 mkm H₂O emissions in the middle atmosphere // *J. Atmos. and Terr. Phys.* 1985. V. 47. N 5. P. 413-422.
7. Lopez-Puertas M., Zaragoza G., Kerridge B.J., Taylor F.W. Non-local thermodynamic equilibrium model for H₂O 6,3 and 2,7 mkm bands in the middle atmosphere // *J. Geophys. Res.* D. 1995. V. 100. N 5. P. 9131-9147.
8. Partridge H. and Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. N 11. P. 4618-4639.
9. Partridge H. and Schwenke D.W. Convergence testing of the analytic representation of *ab initio* dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. N 16. P. 6592-6597.
10. Макушкин Ю.С., Тютчев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы. Новосибирск: Наука, 1984. С. 236.
11. Aliev M.R. and Watson J.K.G. Higher-order effect in the vibration spectra of semirigid molecules // *Molecular Spectroscopy: Modern Research.* Academic Press, 1985. V. 3. P. 1-69.
12. Camy-Peyret C., Flaud J.M. Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors // *Molecular Spectroscopy: Morden Research.* Academic Press, 1985. V. 3. P. 70-117.
13. Sulakshina O.N., Borkov Yu., Tyuterev V.I.G., and Barbe A. Third-order derivatives of the dipole moment

- function for the ozone molecule // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. N 23. P. 10572–10582.
14. *Sulakshina O.N., Borkov Yu.* Parameters of the dipole moment function for H₂O and H₂S molecules based on the new data // The 15th International conference on high resolution molecular spectroscopy. Programe and abstracts. Prague, 1998. P. 180.
 15. *Sulakshina O.N., Borkov Yu., Barbe A., Tyuterev V.I.G.* Determination of the dipole moment function for asymmetric top molecules from high-resolution spectra // *IRS2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*. A. Deepak Publishing, 2001. V. 147. C. 651–655.
 16. *Быков А.Д., Синуца Л.Н., Стариков В.И.* Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
 17. *Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Tashkun S.A., and Mikhailenko S.N.* Calculation of high rotation energies of the water molecule using the generating function model // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 170. N 1. P. 38–58.
 18. *Starikov V.I., Mikhailenko S.N.* Analysis of experimental data for the first hexad {(040), (120), (200), (002), (021), (101)} of H₂O molecule interacting states // *J. Molec. Struct.* 1998. V. 442. P. 39–53.
 19. *Starikov V.I., Mikhailenko S.N.* New analysis of experimental data for the second hexad {(050), (130), (210), (012), (031), (111)} of H₂O molecule interacting states // *J. Mol. Struct.* 1998. V. 449. P. 39–51.
 20. *Camy-Peyret C. and Flaud J.M.* These de Doctorat es sciences. Universite Pierre et Marie Curie, Paris, 1975.
 21. *Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Keppler K.A., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Mellau G., Klee S., Rao K.N.* The 2ν₂ Band of Water: analysis of new FTS measurements and high K_a-transitions and energy levels // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 184. N 3. P. 330–349.
 22. *Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Albert K.K., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Mellau G., Camy-Peyret C., Lanquetin R., Flaud J.M., and Brault J.W.* Water spectra in the 4200–6250 cm⁻¹ region: extended analysis of ν₁ + ν₂, ν₂ + ν₃, and 3ν₂ bands and confirmation of highly excited states from flame spectra and from atmospheric long path observations // *J. Mol. Spectrosc.* (in press).
 23. *Flaud J.M. and Camy-Peyret C.* Vibration-rotation intensities in H₂O-type molecules application to the 2ν₂, ν₁ and ν₃ bands of H₂¹⁶O // *J. Mol. Spectrosc.* 1975. V. 55. N 2. P. 278–310.
 24. *Camy-Peyret C. and Flaud J.M.* Line position and intensities in the ν₂ band of H₂¹⁶O // *Mol. Phys.* 1976. V. 32. N 2. P. 523–537.
 25. *Flaud J.M., Camy-Peyret C., Mandin J.-Y., and Guelachvili G.* H₂¹⁶O hot bands in the 6,3 μm region // *Molec. Phys.* 1977. V. 34. N 2. P. 413–426.
 26. *Toth R.* ν₁ – ν₂, ν₃ – ν₂, ν₁ and ν₃ bands of H₂¹⁶O: line positions and strengths // *J. Opt. Soc. Amer. B.* 1993. V. 10. N 11. P. 2006–2029.
 27. *Toth R.* Analysis of line positions and strengths of H₂¹⁶O ground and hot bands connecting upper states: (020), (100), and (001) // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 194. P. 28–42.

O.N. Sulakshina, Yu.G. Borkov, and R.O. Manuilova. Parameters of hot transition spectral lines forming the water vapor 6.3 μm band.

Line intensities of water vapor hot bands in the range 1500–2100 cm⁻¹ are estimated for the purpose to update spectral information for studying the water vapor vibrational state kinetics in the middle atmosphere and non-equilibrium atmospheric emissions. The hot lines in this spectral range are due to transitions from the first triad of vibrational states to the second triad of excited vibrational states (110, 011, 030). Computation of line centers was based on the efficient Hamiltonian method using the *G*-function method. The efficient dipole moment parameters are estimated based on the values of the H₂O dipole moment derivatives found by the authors.