

О неопределенности расчетных интенсивностей линий водяного пара в субтерагерцевом диапазоне частот

Р.И. Овсянников, М.Ю. Третьяков, М.А. Кошелев, Т.А. Галанина✉*

*Институт прикладной физики РАН
603950, г. Нижний Новгород, БОКС-120, ул. Ульянова, 46*

Поступила в редакцию 24.02.2023 г.;
после доработки 2.05.2023 г.;
принята к печати 3.05.2023 г.

Проведен сравнительный анализ доступных из открытых источников данных об интенсивностях спектральных линий основного изотопа молекулы воды, попадающих в частотный диапазон от 0 до 1,75 ТГц и представляющих значимость для моделей распространения излучения. Во внимание принимались расчеты методом эффективных гамильтонианов, вариационным методом и экспериментальные данные. Установлено, что для линий в основном колебательном состоянии с интенсивностью более 10^{-27} см/молек. неопределенность интенсивности составляет менее 2%, а для более слабых — 5–10%. Для сильных (более 10^{-26} см/молек.) линий в состоянии v_2 неопределенность составляет от 2 до 5% и увеличивается до 5–10% для слабых линий. Для всех линий в состояниях $2v_2$, v_1 и v_3 неопределенность составляет не более 5–10%. Представленные данные показывают, что большинству рассмотренных линий может быть присвоена более высокая (на 1–2 ступени по принятой в HITRAN классификации) категория точности по интенсивности.

Ключевые слова: интенсивность линии, молекула воды, субТГц, атмосферное поглощение; line intensity, water molecule, subTHz, atmospheric absorption.

Введение

Информация об интенсивностях молекулярных спектральных линий во всем диапазоне от радиоволн до ультрафиолета является основой для количественных оценок поглощения электромагнитного излучения атмосферой, которые требуются во многих спектроскопических приложениях, связанных с дистанционным зондированием атмосферы, и для расчетов радиационного баланса планеты, необходимых для моделирования глобальных климатических изменений. Актуальность данной работы обусловлена необходимостью повышения точности моделирования одной из основных составляющих атмосферного поглощения, а именно связанного с влажностью континуума, или нерезонансного (неселективного) поглощения приходящего солнечного и исходящего теплового излучения. Неопределенность континуума является в настоящее время одним из основных факторов, ограничивающих точность восстановления параметров атмосферы по данным дистанционного зондирования как в микроволновом [1], так в ближнем инфракрасном диапазоне [2]. К настоящему времени известна лишь одна гло-

бальная полуэмпирическая модель континуума MT_CKD [3, 4], обеспечивающая расчеты во всем значимом для радиационного баланса диапазоне электромагнитных волн от 0 до 20000 см⁻¹. Модель описывает наблюдаемый континуум, модифицируя крылья резонансных линий молекул воды при больших отстройках частоты от центра. Эмпирические коэффициенты модели регулярно обновляются по мере появления новых экспериментальных данных.

Основным недостатком модели является то, что она не учитывает один из важнейших физических механизмов возникновения континуума — димеризацию молекул атмосферных газов и связанное с этим поглощение излучения двумя взаимодействующими друг с другом молекулами-мономерами (бимолекулярное поглощение). На основе экспериментальных данных было доказано [5–8], что из-за этого механизма в спектре континуума появляются характерные пики, которые отвечают за значительную часть наблюдаемого континуума и не могут быть ни предсказаны, ни в полной мере описаны в рамках модели MT_CKD.

Недостаток информации для физически обоснованного моделирования континуума (см., например, [9] и приведенные там ссылки) приводит к тому, что континуум по-прежнему определяют эмпирически как разность между наблюдаемым поглощением и расчетным спектром мономера H₂O. Следовательно, точность, с которой определяют континуум, зависит от точности расчета спектра мономера.

* Роман Ильич Овсянников (ovsyannikov@ipfran.ru); Михаил Юрьевич Третьяков (trt@ipfran.ru); Максим Александрович Кошелев (koma@ipfran.ru); Татьяна Анатольевна Галанина (odintsova@ipfran.ru).

Для расчета этого спектра нужны частоты, интенсивности, функция профиля и соответствующие параметры линий. Практически всю необходимую информацию можно найти в базе данных HITRAN [10]. Однако сделанные нами оценки [11] показывают, что неопределенность составляющей континуума, связанной с взаимодействием молекул воды с молекулами сухого воздуха (сторонний континуум) в области вращательной полосы H_2O , достигает 100%, если за основу расчетов брать указанный в HITRAN код возможных ошибок параметров линий. Столь большая неопределенность обусловлена весьма осторожными (до порядка величины) оценками погрешности в HITRAN, что затрудняет получение надежных данных о континууме и повышение точности его моделирования. Для решения проблемы требуется анализ, направленный на определение реальных погрешностей параметров резонансных линий.

Цель работы — оценка неопределенности интенсивностей линий водяного пара в диапазоне частот до 1,75 ТГц. Атмосферное поглощение, включая континуум, в спектральной области до 1 ТГц можно рассчитывать с помощью модели распространения миллиметровых волн MPM (Millimeter-Wave Propagation Model) [12–14], которая широко используется при дистанционном зондировании атмосферы с помощью микроволновых радиометров (см., например, [1] и приведенные там ссылки). Рассмотрение линий из диапазона 1–1,75 ТГц обусловлено необходимостью учета их низкочастотных крыльев (если используется общепринятая отсечка крыльев при отстройке от центра 25 см^{-1} [15]), которые могут оказывать влияние на спектр континуума в диапазоне до 1 ТГц. В модели MPM также используется полуэмпирическое моделирование континуума, которое имеет более простую функциональную форму, чем в MT_CKD. Построение физически обоснованной модели континуума для MPM в более узкой, но имеющей широкое практическое применение, спектральной области является существенно более простой задачей. Наличие результатов измерений столкновительных параметров ряда наиболее интенсивных спектральных линий H_2O , попадающих в этот диапазон и, что особенно важно, результаты квантовохимических расчетов спектра димера воды [16] также способствуют ее решению. Построенная модель континуума будет в дальнейшем распространена на весь значимый диапазон электромагнитного излучения.

Выбор данных

Высокоточным расчетам интенсивностей колебательно-вращательных линий атмосферных газов в последнее время уделяется большое внимание [17]. Для тестирования результатов этих расчетов требуются измерения интенсивностей с не меньшей точностью. Рассматриваемый спектральный диапазон расположен в малоосвоенной области между микроволновым и инфракрасным диапазонами, известной как «терагерцовый провал», измерения в которой

затруднены в основном из-за отсутствия хороших источников и приемников излучения (см., например, обзоры [18, 19]). В эту область попадают линии чисто вращательных переходов молекулы воды в различных колебательных состояниях. В диапазоне частот до 1,75 ТГц регулярные измерения интенсивностей линий не проводились. Исключением являются результаты микроволновых исследований трех линий, которые будут представлены ниже. Наиболее точные измерения интенсивностей линий вращательных переходов H_2O в основном колебательном состоянии и переходов из основного в возбужденные низколежащие колебательные состояния были выполнены с помощью Фурье-спектрометров в более высокочастотных диапазонах (см. [20] и приведенные там ссылки). Погрешность измерения для большинства сильных линий составляла при этом 3–5%, увеличиваясь до 20–30% для слабых. Расчеты интенсивностей линий методом эффективных гамильтонианов [20–22] на основе этих измерений (десятки чисто вращательных переходов и тысячи колебательно-вращательных переходов, принадлежащих полосам фундаментальных колебаний и их комбинациям) позволяют усреднить неизбежные статистические и систематические погрешности экспериментов. Есть основания полагать, что эти расчеты предсказывают интенсивности линий (для тех полос, для которых известны экспериментальные данные) с точностью выше экспериментальной, но нельзя гарантировать, что эта точность значительно меньше разброса экспериментальных данных, составляющего те же 3–5% (см. [21, рис. 4 и 6] и [20, рис. 5]). Для многих спектроскопических приложений требуется более высокая точность.

Альтернативный высокоточный метод расчета интенсивностей линий на основе вариационных расчетов представлен в работе [23], где среднее отклонение вычисленных значений от экспериментальных составляет для некоторых колебательно-вращательных полос (включая чисто вращательную) 1–2%. Предельные возможности метода можно установить лишь сравнением с результатами специализированных высокоточных экспериментов, которые в настоящее время доступны в ИК- и видимом диапазонах (см. например, работы [17, 24], в которых демонстрируется возможность измерения интенсивности с погрешностью $\sim 0,01\%$). Среднее отклонение результатов расчета от эксперимента 0,4% с разбросом 0,6% при экспериментальной неопределенности $\sim 0,4\%$ было показано в работе [25] по результатам высокоточных измерений 15 интенсивных линий H_2O $\sim 7200\text{ см}^{-1}$. Однако последующие измерения в других вращательно-колебательных полосах H_2O в этом же диапазоне частот [26] отличались от результатов [25] на величину до 5%. Усовершенствование расчета позволило добиться отклонения менее 1% и с этими измерениями [27]. Результаты последующего тщательного сравнения теоретических предсказаний с данными измерений показали, что удовлетворительное ($\sim 1\%$) согласие наблюдается не для всех полос. В частности, было обнаружено, что даже для переходов в состояния

с высоковозбужденными валентными колебаниями (которые, согласно измерениям [28, 29], рассчитываются лучше, чем изгибные), наблюдаемых в ближнем ИК- и видимом диапазонах, расхождение теории с измерениями составляет $\sim 2\%$. Дальнейшее развитие методов расчета интенсивностей линий молекулы H_2O позволило продемонстрировать субпроцентное согласие с измерениями линии полосы $2\nu_1 + \nu_3$ на частоте 10670 см^{-1} [30]. В работе [23], положившей начало данному методу, отмечалось, что интенсивность большинства линий основного и низколежащих колебательных состояний слабо зависит от эмпирической коррекции поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента, заложенных в основе вычисления.

Означает ли вышесказанное, что интенсивные линии вращательной полосы молекулы H_2O рассчитываются с погрешностью менее 1% ? Чтобы ответить на этот вопрос, в настоящей работе были проанализированы все линии поглощения молекулы H_2^{16}O с интенсивностью более $10^{-28} \text{ см}^2/\text{молек.}$, попадающие в диапазон $0\text{--}1,75 \text{ ТГц}$. Таких линий оказалось 161. Линии сортировались следующим образом. За основу были взяты наиболее интенсивные переходы (более $10^{-22} \text{ см}^2/\text{молек.}$), которые фактически определяют форму наблюдаемого спектра поглощения атмосферы в рассматриваемом диапазоне. Эти линии соответствуют 26 вращательным переходам в основном колебательном состоянии. Для адекватного сравнения линий из этого списка с соответствующими им переходами в фундаментальном изгибном колебательном состоянии ν_2 учитываем уменьшение интенсивности, связанное с заселенностью нижнего уровня (фактор Больцмана, составляющий $4,3 \cdot 10^{-4}$), и выбираем все линии в состоянии ν_2 с интенсивностью более $4,3 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2/\text{молек.}$ Таких линий в указанном диапазоне 23. Для вра-

щательных линий в колебательных состояниях $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 аналогичное общее уменьшение интенсивности составляет более семи порядков. Это означает, что все линии в этих состояниях (их оказалось 17, 12 и 12 соответственно) можно использовать для сравнения с сильными линиями в основном состоянии. Оставшиеся более слабые 48 линий в основном состоянии и 23 линии в состоянии ν_2 были использованы для оценки неопределенности расчетной интенсивности в одном колебательном состоянии. Частоты, интенсивности и вращательные квантовые числа выбранных линий представлены в табл. 1–5, а на рис. 1 показана диаграмма рассматриваемого спектра.

Интенсивности выбранных линий были взяты из различных общедоступных источников. Они включают в себя информацию из баз данных HITRAN [10, 31], GEISA [32, 33], JPL [34] (эти списки в данной работе будут условно обозначаться как HIT20, GEI15, JPL12 соответственно; цифры обозначают год, в котором они были обнародованы) и ExoMol [35, 36]. В базе HITRAN в рассматриваемом диапазоне частот указаны расчетные параметры линий, причем частоты соответствуют работе [37], а интенсивности взяты из работы [38]. Эти интенсивности были получены вариационными методами с использованием квантово-химической поверхности дипольного момента (ПДМ) SKAPTEH [27] и поверхности потенциальной энергии (ППЭ) [39], которая была дополнительно модифицирована на основе эмпирической информации об энергии уровней. В базе данных GEISA представлен результат моделирования эмпирических данных о спектре H_2O методом эффективных гамильтонианов [22]. Отметим, что частоты и интенсивности основного изотополога молекулы воды в рассматриваемом диапазоне в базе GEISA версии 2020 г. остались

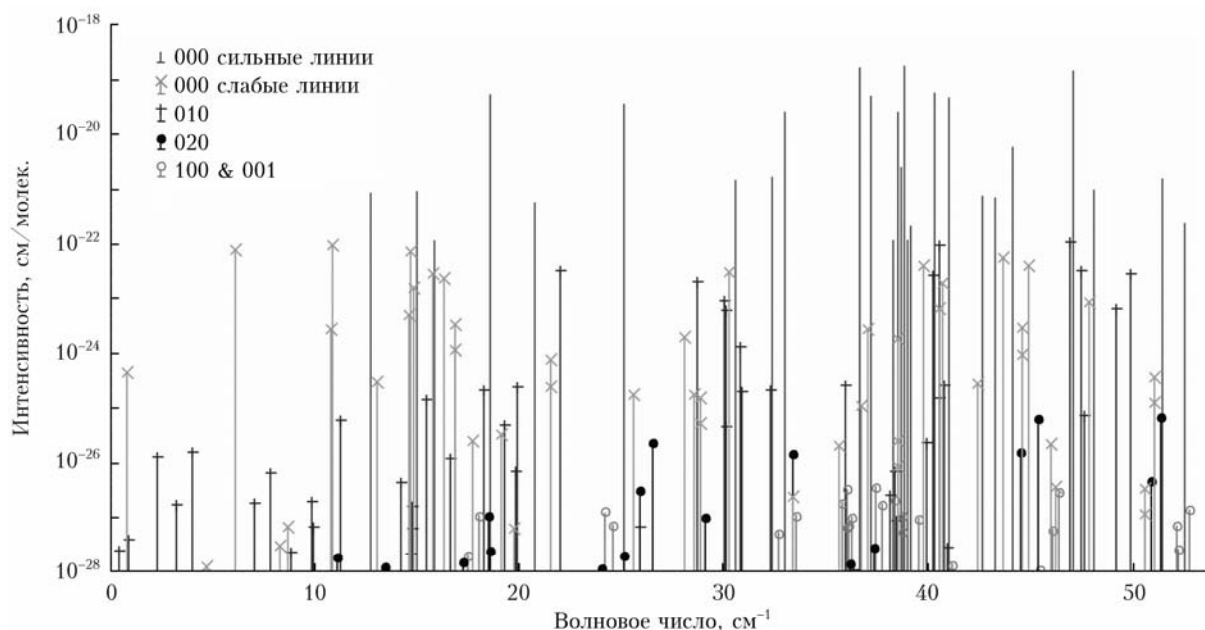


Рис. 1. Диаграмма рассматриваемого спектра (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.36-2023/iss.07>)

неизменными по сравнению с версией 2015 г. Список линий из базы JPL является результатом работы [20]. Он тоже основан на применении эффективных гамильтонианов и известных экспериментальных данных. В базе ExoMol приводятся несколько спектров молекулы воды, полученных вариационными методами: 1) BT2 [40] (BT206), рассчитанный с помощью полуэмпирической ППЭ из статьи [41] и двух квантово-химических ПДМ из [23] и [42]; 2) POKAZATEL [39] (POK18), полученный на основе ППЭ из работы [43], которая была дополнительно оптимизирована для лучшего описания известных данных, и квантово-химической ПДМ, известной как LPT2011s [25]; 3) WAT-UV296 [44] (WAT20), в которой использовалась комбинированная ППЭ на основе поверхностей из работ [39] и [43] и ПДМ СКАРТЕН. Дополнительно рассматривались результаты двух квантово-химических расчетов интенсивностей линий из статьи [46], отличающиеся тем, что в одном случае (Bub11) использовалась полуэмпирическая ППЭ из [43], а во втором (Miz18) — ее дополнительная эмпирическая модификация. В обоих случаях применялась ПДМ LPT2011 [25]. Кроме расчетных значений для сравнения использовались результаты измерений интенсивностей линий на волновых числах 0,74 [46, 47], 6,11 [48] и 10,8 см⁻¹ [49]. Интенсивности линий из всех источников были приведены к единицам «см/молек.» при температуре 296 К и 100% содержанию изотополога H₂¹⁶O.

Анализ

В качестве первого приближения наиболее вероятного значения интенсивности предлагается взять среднее арифметическое всех расчетных значений интенсивности для каждой линии. Дальнейшие рассуждения строятся на основе анализа разностей между результатом каждого конкретного расчета и средним значением.

Для наиболее сильных переходов основного колебательного состояния (табл. 1) вычисленные таким образом отклонения расчетов интенсивностей оказались в основном менее 1%. Отметим, что мы не выявили зависимости величины отклонений от вращательных квантовых чисел интенсивных переходов ни для основного, ни для рассматриваемых возбужденных колебательных состояний. Почти для каждого источника данных отклонение интенсивностей от среднего значения I_{av} носит знакопеременный характер. Следовательно, систематическая ошибка не доминирует. Исключением является список линий BT206, у которого среднее отклонение составляет 1,35%. По этой причине BT206 был исключен из вычисления средних значений табл. 1. Экспериментальные данные для вычисления среднего значения интенсивности не использовались. Результаты сравнения интенсивностей обобщены в двух последних строчках табл. 1 в виде среднего значения отклонения интенсивности (dI_{av}), характеризующего систематическое завышение или занижение

Таблица 1

Относительное отклонение расчетной интенсивности от среднего (I_{av} , см/молек.) для вращательного перехода $J'_{Ka', Kc'} \leftarrow J_{Ka, Kc}$ с частотой ν в основном колебательном состоянии, %

Переход	ν , см ⁻¹	I_{av}	HIT20	GEI15	JPL12	POK18	BT206	WAT20	Bub11	Miz18
3 _{2,1} –3 _{1,2}	38,791	1,765e-19	0,72	0,09	-1,63	-0,34	1,24	-0,29	0,71	0,74
3 _{1,2} –3 _{3,0}	36,604	1,618e-19	0,78	0,11	-1,85	-0,29	1,25	-0,35	0,80	0,81
5 _{2,3} –5 _{1,4}	47,053	1,407e-19	0,35	-0,48	-0,68	0,08	1,64	0,08	0,32	0,34
4 _{2,2} –4 _{1,3}	40,283	5,515e-20	0,55	-0,16	-1,20	-0,14	1,40	-0,14	0,54	0,56
1 _{1,0} –1 _{1,0}	18,577	5,184e-20	1,01	0,41	-2,36	-0,55	0,99	-0,53	1,00	1,02
1 _{1,1} –0 _{0,0}	37,137	4,946e-20	1,03	0,45	-2,42	-0,55	0,94	-0,57	1,02	1,04
2 _{2,0} –2 _{1,1}	40,988	4,752e-20	0,85	0,28	-1,95	-0,45	1,08	-0,43	0,84	0,86
2 _{1,1} –2 _{2,0}	25,085	3,421e-20	0,91	0,29	-2,15	-0,44	1,08	-0,47	0,92	0,94
3 _{1,2} –2 _{2,1}	38,464	2,507e-20	0,75	0,42	-1,81	-0,32	1,11	-0,44	0,71	0,69
2 _{2,0} –1 _{1,1}	32,954	2,488e-20	0,94	0,44	-2,28	-0,45	0,99	-0,53	0,94	0,94
6 _{2,5} –5 _{3,2}	44,099	5,698e-21	-0,14	0,51	0,01	-0,04	1,38	-0,02	-0,16	-0,17
6 _{3,4} –5 _{4,1}	38,638	2,446e-21	-0,39	0,49	0,60	0,16	1,50	-0,01	-0,40	-0,45
5 _{2,4} –4 _{3,1}	32,366	1,601e-21	0,14	0,51	-0,56	-0,13	1,30	-0,19	0,14	0,11
6 _{3,3} –5 _{4,2}	51,435	1,531e-21	-0,35	0,41	0,58	0,17	1,60	0,04	-0,40	-0,44
4 _{2,2} –3 _{3,1}	30,560	1,420e-21	0,37	0,43	-1,04	-0,11	1,23	-0,32	0,35	0,30
7 _{2,6} –6 _{3,3}	48,059	9,396e-22	-0,50	0,57	0,75	0,05	1,45	0,15	-0,51	-0,50
4 _{2,3} –3 _{3,0}	14,944	8,598e-22	0,38	0,49	-1,08	-0,09	1,16	-0,31	0,35	0,26
4 _{1,4} –3 _{2,1}	12,682	8,214e-22	0,55	0,53	-1,50	-0,36	0,91	-0,25	0,54	0,50
7 _{4,3} –6 _{5,2}	42,638	7,219e-22	-1,03	0,48	2,06	0,46	1,80	0,22	-1,06	-1,13
8 _{2,7} –7 _{3,4}	43,244	6,993e-22	-0,94	0,69	1,63	0,13	1,55	0,35	-0,95	-0,92
5 _{3,2} –4 _{4,1}	20,704	5,676e-22	-0,10	0,50	-0,01	0,16	1,44	-0,18	-0,13	-0,24
6 _{4,3} –7 _{1,6}	52,511	2,291e-22	-0,87	1,43	1,55	-0,22	1,39	-0,18	-0,89	-0,83
7 _{4,4} –6 _{5,1}	39,111	2,017e-22	-1,04	0,51	2,07	0,43	1,76	0,23	-1,06	-1,13
7 _{2,5} –8 _{1,8}	38,247	1,145e-22	-0,98	1,57	1,58	-0,03	1,63	-0,29	-0,95	-0,90
8 _{5,4} –7 _{6,1}	38,972	1,129e-22	-1,79	0,50	3,82	0,77	2,01	0,50	-1,86	-1,95
5 _{3,3} –4 _{4,0}	15,834	1,091e-22	-0,07	0,49	-0,04	0,21	1,31	-0,16	-0,15	-0,28
dI_{av}			0,04	0,46	-0,30	-0,07	1,35	-0,16	0,03	0,01
СКО			0,78	0,38	1,65	0,32	0,28	0,28	0,78	0,80

интенсивности, и среднеквадратичного отклонения данных (СКО) от среднего для каждого источника.

Практически для всех расчетов среднее отклонение по абсолютной величине и СКО составляют менее 0,5 и 0,8% соответственно. Исключением являются уже упоминавшийся наиболее ранний вариационный расчет BT206 (систематически завышающий интенсивность в среднем на 1,35%) и расчет методом эффективных гамильтонианов JPL12 (разброс значений около 2%). Отличие списков Bub11 и Miz18 обусловлено лишь небольшим отличием ППЭ и, как следует из сравнения, составляет менее 0,1%. Это означает, что результат эмпирической

модификации ППЭ мало повлиял на волновые функции уровней основного состояния. Для анализа линий, принадлежащих всем остальным рассматриваемым в данной работе колебательным состояниям, мы не будем использовать список Bub11, который считается менее точным [45].

В табл. 2 представлены переходы в пределах изгибного колебательного состояния v_2 с энергией $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$. Видно, что СКО данных из разных источников сравнимы со значениями СКО для основного колебательного состояния. Отклонения от среднего заметно больше, чем для основного состояния, и они становятся строго знакопостоянными

Таблица 2

То же, что в табл. 1, для колебательного состояния v_2

Переход	$\nu, \text{см}^{-1}$	I_{av}	HIT20	GEI15	JPL12	POK18	BT206	WAT20	Bub11
3 _{1,2} –3 _{0,3}	40,517	8,963e-23	–3,08	–1,90	6,79	0,97	2,47	0,93	–3,07
4 _{2,2} –4 _{1,3}	47,431	3,133e-23	–3,39	–2,25	7,45	1,16	2,65	1,09	–3,38
1 _{1,0} –1 _{0,1}	21,949	3,101e-23	–2,89	–1,58	6,25	0,81	2,28	0,77	–2,85
2 _{2,0} –2 _{1,1}	49,836	2,805e-23	–3,05	–1,77	6,66	0,92	2,41	0,85	–3,05
1 _{1,1} –0 _{0,0}	40,221	2,488e-23	–2,85	–1,52	6,18	0,78	2,30	0,74	–2,82
2 _{1,1} –2 _{0,2}	28,685	1,961e-23	–2,98	–1,71	6,47	0,88	2,30	0,83	–2,94
2 _{0,2} –1 _{1,1}	29,997	8,482e-24	–2,88	–1,56	6,34	0,76	2,27	0,80	–2,90
5 _{2,3} –4 _{3,2}	49,153	6,287e-24	–3,78	–2,00	8,07	0,95	2,50	1,06	–3,83
3 _{1,2} –2 _{2,1}	30,108	5,967e-24	–3,10	–1,67	6,84	0,79	2,36	0,89	–3,14
6 _{2,5} –5 _{3,2}	30,792	1,227e-24	–4,16	–2,06	8,60	0,95	2,41	1,11	–4,23
7 _{2,6} –6 _{3,3}	35,950	2,547e-25	–4,68	–2,23	9,25	1,06	2,43	1,17	–4,69
7 _{3,5} –6 _{4,2}	40,789	2,463e-25	–4,79	–2,39	9,94	1,11	2,65	1,28	–4,87
6 _{3,4} –5 _{4,1}	19,850	2,339e-25	–4,29	–2,16	9,32	0,91	2,49	1,25	–4,42
5 _{2,4} –4 _{3,1}	18,236	2,092e-25	–3,75	–1,90	8,08	0,81	2,28	1,09	–3,83
8 _{2,7} –7 _{3,4}	32,291	2,056e-25	–5,27	–2,39	10,02	1,12	2,43	1,27	–5,22
6 _{3,3} –5 _{4,2}	30,894	1,952e-25	–4,30	–2,22	9,29	1,01	2,59	1,21	–4,43
8 _{4,5} –7 _{5,2}	40,530	1,501e-25	–5,57	–2,79	11,54	1,29	2,82	1,49	–5,67
4 _{2,2} –3 _{3,1}	15,450	1,368e-25	–3,33	–1,79	7,68	0,71	2,39	1,08	–3,48
8 _{4,4} –7 _{5,3}	47,649	6,961e-26	–5,56	–2,81	11,56	1,32	2,88	1,49	–5,66
5 _{2,3} –6 _{1,6}	11,215	5,665e-26	–4,02	–1,63	8,36	1,02	2,81	0,61	–3,96
7 _{4,3} –6 _{5,2}	19,282	4,782e-26	–4,93	–2,51	10,86	1,05	2,74	1,46	–5,15
6 _{2,4} –7 _{1,7}	30,101	4,386e-26	–4,52	–1,69	9,06	0,95	2,56	0,74	–4,48
dI_{av}			–3,93	–2,02	8,33	0,97	2,50	1,05	–3,97
СКО			0,88	0,37	1,65	0,16	0,18	0,25	0,91
9 _{5,4} –8 _{6,3}	39,922	2,232e-26	–6,45	–3,27	13,50	1,52	3,04	1,75	–6,60
2 _{2,0} –3 _{1,3}	4,0026	1,477e-26	–3,79	–1,15	6,56	1,01	2,50	0,14	–3,52
4 _{1,4} –3 _{2,1}	2,2617	1,273e-26	–2,56	–2,56	7,55	1,02	1,57	1,54	–2,96
7 _{4,4} –6 _{5,1}	16,628	1,184e-26	–4,89	–2,50	10,85	1,00	2,68	1,50	–5,15
9 _{2,8} –8 _{3,5}	19,804	6,951e-27	–5,95	–2,59	10,89	1,20	2,25	1,39	–5,90
9 _{5,5} –8 _{6,2}	38,334	6,860e-27	–6,45	–3,25	13,52	1,51	3,06	1,74	–6,59
5 _{5,0} –6 _{4,3}	7,7616	6,520e-27	–5,40	–2,91	10,27	1,95	3,07	0,96	–4,92
8 _{5,4} –7 _{6,1}	14,199	4,347e-27	–5,67	–2,93	12,70	1,16	2,86	1,76	–6,01
10 _{6,5} –9 _{7,2}	38,078	2,458e-27	–7,46	–3,82	15,78	1,79	3,37	2,03	–7,61
6 _{6,1} –7 _{5,2}	9,7956	1,909e-27	–6,00	–3,59	12,20	2,21	3,36	1,38	–5,54
5 _{5,1} –6 _{4,2}	6,9754	1,758e-27	–5,62	–2,72	10,11	1,90	2,98	0,82	–5,07
4 _{4,0} –5 _{3,3}	3,2109	1,610e-27	–5,59	–1,86	8,51	1,25	3,08	0,61	–4,69
8 _{5,3} –7 _{6,2}	14,701	1,553e-27	–5,64	–2,91	12,72	1,17	2,90	1,75	–6,00
10 _{6,4} –9 _{7,3}	38,379	8,323e-28	–7,45	–3,83	15,79	1,79	3,37	2,04	–7,62
6 _{6,0} –7 _{5,3}	9,9215	6,526e-28	–5,98	–3,62	12,21	2,24	3,35	1,38	–5,53
10 _{3,7} –11 _{2,10}	25,846	6,409e-28	–6,85	–2,49	13,57	1,36	3,23	1,13	–6,86
9 _{6,3} –8 _{7,2}	14,718	6,258e-28	–6,61	–3,47	14,86	1,43	3,15	2,05	–7,00
5 _{3,2} –4 _{4,1}	0,8951	3,727e-28	2,02	–3,67	10,14	0,57	1,24	3,10	–1,57
11 _{7,4} –10 _{8,3}	40,895	2,743e-28	–7,76	–6,30	19,42	3,04	4,61	3,26	–7,94
4 _{2,3} –3 _{3,0}	0,4006	2,392e-28	5,68	–5,10	9,95	0,45	–1,10	4,65	0,53
7 _{7,0} –8 _{6,3}	8,7878	2,273e-28	–6,81	–4,52	14,48	2,77	3,78	1,76	–6,24
9 _{6,4} –8 _{7,1}	14,634	2,049e-28	–5,98	–4,81	15,62	2,09	3,84	2,72	–6,38
13 _{3,11} –12 _{4,8}	36,310	1,039e-28	–7,85	–6,49	17,54	3,15	4,11	3,34	–7,75

для каждого источника. Исключение какого-либо источника данных при определении среднего приводит к существенному сдвигу среднего значения. Наибольшее отклонение (при любом способе определения среднего) демонстрирует расчет JPL12. Фактически он является предшествующей версией более точного расчета GEI15, который был получен таким же методом, но с привлечением новых экспериментальных данных. На основании этого в дальнейшем анализе данные JPL12 не учитывались при нахождении среднего. Наилучшими для состояния v_2 представляются данные РОК18 и WAT20 с небольшим преимуществом РОК18.

В табл. 3 собраны переходы в колебательном состоянии $2v_2$ с энергией $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$, а в табл. 4 — переходы в состояниях v_1 и v_3 . Энергия нижних уровней этих переходов $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$. В табл. 3 и 4 данные разбиваются на три группы: интенсивности GEI15, Miz18 и HIT20 систематически меньше средних значений на 7–9%, интенсивности JPL12 больше на 12–20%, а BT206, РОК18 и WAT20 группируются друг с другом с общим средним отклонением 2–5%. Столь большой разброс данных приводит к еще более низкой достоверности оценок, основанных на вычислении среднего значения интенсивностей. Интересно, что СКО для всех колебательных

Таблица 3

То же, что в табл. 1, для колебательного состояния $2v_2$

Переход	ν , см^{-1}	I_{av}	HIT20	GEI15	JPL12	POK18	BT206	WAT20	Miz18
$3_{0,3}-2_{1,2}$	51,325	6,454e-26	-7,27	-3,79	12,42	1,45	2,99	1,46	-7,27
$3_{1,2}-3_{0,3}$	45,384	6,124e-26	-7,36	-4,10	12,60	1,56	3,15	1,51	-7,35
$1_{1,0}-1_{0,1}$	26,472	2,317e-26	-7,11	-3,73	12,15	1,42	3,01	1,37	-7,10
$1_{1,1}-0_{0,0}$	44,463	1,563e-26	-7,05	-3,68	12,09	1,38	2,97	1,38	-7,08
$2_{1,1}-2_{0,2}$	33,385	1,398e-26	-7,24	-3,89	12,33	1,50	3,07	1,43	-7,21
$4_{1,3}-3_{2,2}$	50,894	4,555e-27	-7,60	-4,09	13,18	1,54	3,05	1,56	-7,64
$2_{0,2}-1_{1,1}$	25,868	3,095e-27	-7,12	-3,71	12,22	1,40	2,91	1,43	-7,15
$3_{1,2}-2_{2,1}$	18,481	1,031e-27	-7,32	-3,90	12,89	1,43	2,78	1,53	-7,40
$5_{2,3}-4_{3,2}$	29,056	9,445e-28	-8,02	-4,39	14,20	1,62	2,97	1,72	-8,10
$7_{3,4}-6_{4,3}$	37,322	2,740e-28	-8,69	-7,30	16,53	2,28	3,59	2,35	-8,77
$3_{3,0}-4_{2,3}$	18,574	2,414e-28	-7,79	-5,56	13,82	1,87	3,69	1,67	-7,69
$5_{2,3}-6_{1,6}$	25,063	1,966e-28	-7,88	-5,89	13,90	2,07	3,75	1,87	-7,83
$3_{2,1}-4_{1,4}$	11,045	1,775e-28	-7,55	-5,35	13,05	2,26	3,61	1,47	-7,48
$2_{2,0}-3_{1,3}$	17,220	1,449e-28	-7,24	-5,44	12,94	1,80	3,53	1,60	-7,18
$8_{3,6}-7_{4,3}$	36,192	1,358e-28	-9,07	-7,97	17,14	2,51	3,90	2,58	-9,10
$6_{2,5}-5_{3,2}$	13,440	1,186e-28	-7,94	-6,42	14,90	1,98	3,25	2,32	-8,08
$4_{4,1}-5_{3,2}$	24,032	1,106e-28	-8,39	-5,95	15,02	2,00	3,81	1,82	-8,30
dI_{av}			-7,68	-5,01	13,61	1,77	3,30	1,71	-7,69
СКО			0,57	1,31	1,48	0,35	0,36	0,36	0,58

Таблица 4

То же, что в табл. 1, для колебательных состояний (КС) v_1 и v_3

КC	Переход	ν , см ⁻¹	I_{av}	HIT20	GEI15	JPL12	POK18	BT206	WAT20	Miz18
v_1	$3_{1,2}-3_{0,3}$	36,021	3,255e-27	-6,94	-5,61	17,18	3,63	5,29	3,63	-6,93
v_1	$5_{2,3}-5_{1,4}$	46,384	2,859e-27	-7,63	-5,54	18,84	3,81	5,55	3,81	-7,60
v_3	$4_{2,2}-4_{1,3}$	38,319	1,996e-27	-7,36	-6,30	18,29	3,99	5,69	3,99	-7,34
v_3	$1_{1,1}-0_{0,0}$	35,772	1,805e-27	-6,73	-6,32	16,06	3,80	5,45	3,80	-6,70
v_3	$2_{2,0}-2_{1,1}$	37,729	1,651e-27	-6,90	-6,52	16,43	3,91	5,60	3,91	-6,87
v_1	$4_{1,3}-4_{0,4}$	52,786	1,393e-27	-7,14	-5,62	17,78	3,71	5,35	3,71	-7,16
v_3	$2_{1,1}-2_{0,2}$	24,172	1,232e-27	-6,92	-6,29	16,65	3,84	5,54	3,84	-6,87
v_1	$4_{2,2}-4_{1,3}$	38,757	1,054e-27	-7,25	-5,35	18,21	3,66	5,27	3,66	-7,26
v_3	$2_{0,2}-1_{1,1}$	33,512	1,043e-27	-6,75	-6,38	16,21	3,81	5,53	3,81	-6,77
v_1	$1_{1,0}-1_{0,1}$	18,038	1,016e-27	-6,65	-5,66	16,32	3,55	5,22	3,55	-6,64
v_1	$1_{1,1}-0_{0,0}$	36,241	9,782e-28	-6,60	-5,70	16,19	3,49	5,22	3,59	-6,60
v_1	$2_{2,0}-2_{1,1}$	39,505	9,331e-28	-6,84	-5,58	16,78	3,57	5,23	3,62	-6,83
v_3	$2_{2,1}-2_{1,2}$	52,161	7,063e-28	-6,83	-6,65	16,20	3,93	5,62	3,93	-6,82
v_3	$3_{2,1}-3_{1,2}$	36,056	6,895e-28	-7,09	-6,40	17,26	3,93	5,61	3,95	-7,08
v_1	$2_{1,1}-2_{0,2}$	24,523	6,791e-28	-6,76	-5,64	16,66	3,57	5,23	3,59	-6,76
v_3	$3_{1,2}-3_{0,3}$	36,033	6,642e-28	-7,05	-6,26	17,34	3,86	5,60	3,86	-7,04
v_3	$5_{2,3}-5_{1,4}$	46,072	5,881e-28	-7,68	-6,23	19,51	4,08	5,78	4,05	-7,66
v_1	$3_{1,2}-2_{2,1}$	38,698	5,401e-28	-6,92	-5,56	16,77	3,67	5,24	3,58	-7,00
v_1	$2_{0,2}-1_{1,1}$	32,648	5,136e-28	-6,79	-5,18	16,19	3,46	5,06	3,45	-6,83
v_3	$5_{3,2}-5_{2,3}$	52,182	2,586e-28	-8,55	-4,88	18,06	2,92	6,90	3,62	-8,15
v_3	$1_{1,0}-1_{0,1}$	17,489	2,015e-28	-7,02	-5,23	15,86	3,52	5,20	3,52	-6,99
v_3	$3_{1,2}-2_{2,1}$	41,125	1,341e-28	-7,23	-5,29	15,79	3,60	5,31	3,60	-7,27
v_1	$6_{2,5}-5_{3,2}$	45,453	1,083e-28	-7,35	-6,70	22,05	4,29	5,39	4,38	-7,43
dI_{av}				-7,08	-5,85	17,25	3,72	5,46	3,75	-7,07
CKO				0,41	0,51	1,39	0,26	0,35	0,21	0,36

состояний близки, следовательно, вращательная часть в расчетах интенсивных линий учитывается корректно, а ошибка обусловлена только колебательной частью потенциала и соответствующими волновыми функциями.

Информация из табл. 1–4 об отклонениях расчетных интенсивностей линий от средних значений в зависимости от интенсивности линии представлена на рис. 2.

Снижение точности расчетных данных (появление систематического отклонения от среднего) с ростом энергии нижнего уровня перехода или колебательного возбуждения молекулы является ожидаемым и объясняется следующим образом. Для расчета матричного элемента перехода, определяющего интенсивность линии, необходимо интегрирование произведения дипольного момента и волновых функций нижнего и верхнего состояний. Соответствующая область интегрирования определяется внутримолекулярными пространственными конфигурациями, в которых значения волновых функций существенно отличаются от нуля. Для переходов в основном колебательном состоянии существенную роль играют значения волновых функций и дипольных моментов в окрестности равновесной конфигурации молекулы. По мере роста внутренней энергии существенная для интегрирования область пространства расширяется и на результат интегрирования начинают сильнее влиять точность волновых функций при вариационных расчетах и особенности конкретных ППЭ и ПДМ, использованных для вычислений матричных элементов переходов. Следовательно, растет разброс результатов, уменьшается их достоверность.

На основании представленных данных можно предположить, что для наиболее сильных переходов в основном колебательном состоянии все расчеты обеспечивают сравнимую точность расчета интенсивности линий, а средняя неопределенность состав-

ляет 1–2%. Расхождение результатов, свидетельствующее о снижении точности расчетов, увеличивается с ростом колебательного возбуждения, доходя до ~10% для линий в состояниях v_1 и v_3 . Кроме этого, для состояний v_2 и $2v_2$ видно систематическое расхождение расчетов по мере уменьшения интенсивности линий (см. рис. 2). Чтобы убедиться, что эта тенденция является общей закономерностью, мы сравнили результаты расчетов для всех остальных менее интенсивных линий (от 10^{-22} до 10^{-28} см/молек.) основного состояния, попадающих в рассматриваемый диапазон частот (табл. 5). Результат этого анализа, объединенный с данными из табл. 1, представлен на рис. 3.

Видно, что различие результатов расчетов действительно растет по мере того, как уменьшается интенсивность линии. Для метода эффективных гамильтонианов это, по-видимому, является следствием недостатка надежной эмпирической информации о малоинтенсивных линиях. В случае вариационных расчетов погрешность связана с несовершенством используемых ППЭ, что приводит, в частности, к неточностям определения волновых функций. Эти неточности по абсолютной величине примерно одинаковы для всех вращательных состояний, но их относительный вклад тем больше, чем меньше расчетная интенсивность линии. Наиболее явно это проявляется для расчетов Miz18 и HIT20 и в меньшей степени для BT206, POK18 и WAT20. Такое различие в результатах расчетов невозможно объяснить различиями в ПДМ. Так, WAT20 расходится с HIT20, который получен с такой же ПДМ (СКАРТЕН), и согласуется (для всех рассмотренных колебательных состояний) с POK18, который получен с другой ПДМ (LTPs). Еще лучше согласуются между собой расчеты Miz18 и HIT20, полученные с разными ПДМ. Объяснением систематически нарастающего с уменьшением интенсивности

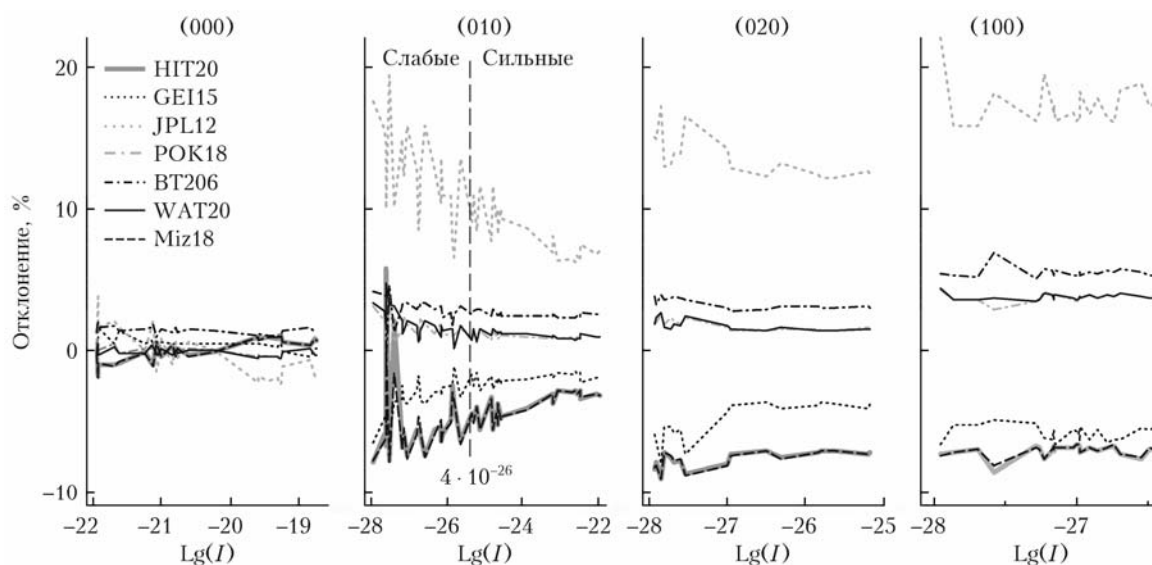


Рис. 2. Отклонения интенсивностей линий от среднего для разных расчетов и колебательных состояний в зависимости от логарифма интенсивности (см. табл. 1–4) (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.36-2023/iss.07>)

То же, что в табл. 1, для менее интенсивных линий в основном состоянии

Переход	ν , см ⁻¹	I_{av}	HIT20	GEI15	JPL12	POK18	BT206	WAT20	Miz18
8 _{6,2} –7 _{7,1}	16,828	1,085e-24	-2,29	0,55	4,89	1,13	2,05	0,58	-2,55
10 _{7,3} –9 _{8,2}	44,564	9,146e-25	-3,70	0,44	8,23	1,41	2,71	1,17	-3,84
9 _{7,2} –8 _{8,1}	21,545	7,289e-25	-3,19	0,52	7,08	1,38	2,37	0,91	-3,46
6 _{1,6} –5 _{2,3}	0,7417	4,391e-25	1,37	-4,57	-0,43	-0,84	-5,03	2,02	0,94
11 _{8,3} –10 _{9,2}	51,010	3,633e-25	-4,81	0,29	10,8	1,74	2,95	1,52	-4,70
10 _{3,7} –11 _{2,10}	13,015	2,955e-25	-2,74	1,88	5,59	1,02	3,08	-0,23	-2,76
13 _{3,11} –12 _{4,8}	42,412	2,699e-25	-4,20	1,10	8,64	1,12	2,27	1,67	-4,12
9 _{7,3} –8 _{8,0}	21,540	2,429e-25	-3,20	0,52	7,08	1,39	2,38	0,90	-3,46
11 _{5,7} –12 _{2,10}	25,578	1,712e-25	-3,86	1,99	8,08	0,71	2,52	0,71	-3,74
12 _{5,8} –13 _{2,11}	28,488	1,705e-25	-4,61	2,17	9,67	0,99	2,80	0,87	-4,48
10 _{8,3} –9 _{9,0}	28,815	1,468e-25	-4,23	0,44	9,56	1,63	2,72	1,29	-4,45
11 _{8,4} –10 _{9,1}	51,006	1,211e-25	-4,78	0,28	10,80	1,72	2,95	1,55	-4,71
11 _{6,6} –12 _{3,9}	36,730	1,065e-25	-4,25	2,03	9,09	0,64	2,32	0,92	-4,12
10 _{8,2} –9 _{9,1}	28,815	4,894e-26	-4,22	0,43	9,54	1,66	2,70	1,29	-4,46
12 _{6,7} –13 _{3,10}	19,077	3,227e-26	-5,00	1,96	10,6	0,83	2,62	1,23	-4,66
11 _{9,2} –10 _{10,1}	38,532	2,458e-26	-5,32	0,28	12,2	1,97	3,11	1,73	-5,54
14 _{3,12} –13 _{4,9}	17,690	2,396e-26	-5,11	1,36	10,4	0,96	1,63	2,38	-4,92
14 _{5,10} –15 _{2,13}	45,971	2,060e-26	-6,21	2,58	13,3	1,43	3,03	1,24	-6,11
13 _{5,9} –14 _{2,12}	35,647	2,039e-26	-5,37	2,36	11,4	1,23	2,94	1,03	-5,27
11 _{9,3} –10 _{10,0}	38,532	8,192e-27	-5,33	0,28	12,3	1,98	3,39	1,71	-5,54
13 _{7,7} –14 _{4,10}	46,241	3,405e-27	-6,27	2,32	13,6	1,12	2,64	1,53	-6,06
12 _{10,3} –11 _{11,0}	50,571	3,324e-27	-6,53	0,01	15,1	2,31	3,48	2,13	-6,49
15 _{4,11} –16 _{3,14}	33,388	2,336e-27	-7,96	1,34	13,7	0,76	2,56	0,08	-7,95
12 _{10,2} –11 _{11,1}	50,571	1,108e-27	-6,51	-0,01	15,1	2,33	3,50	2,15	-6,50
13 _{6,8} –14 _{3,11}	8,6711	6,306e-28	-4,99	-2,95	13,4	1,77	4,16	2,17	-4,37
14 _{7,8} –15 _{4,11}	19,737	6,011e-28	-7,06	2,01	15,4	1,24	2,88	2,07	-6,59
14 _{4,10} –15 _{3,13}	8,2537	2,863e-28	-5,30	-1,15	13,9	3,15	6,39	0,19	-5,49
14 _{6,9} –15 _{3,12}	4,6570	1,263e-28	-6,79	-3,39	14,4	1,01	4,49	0,70	-5,89

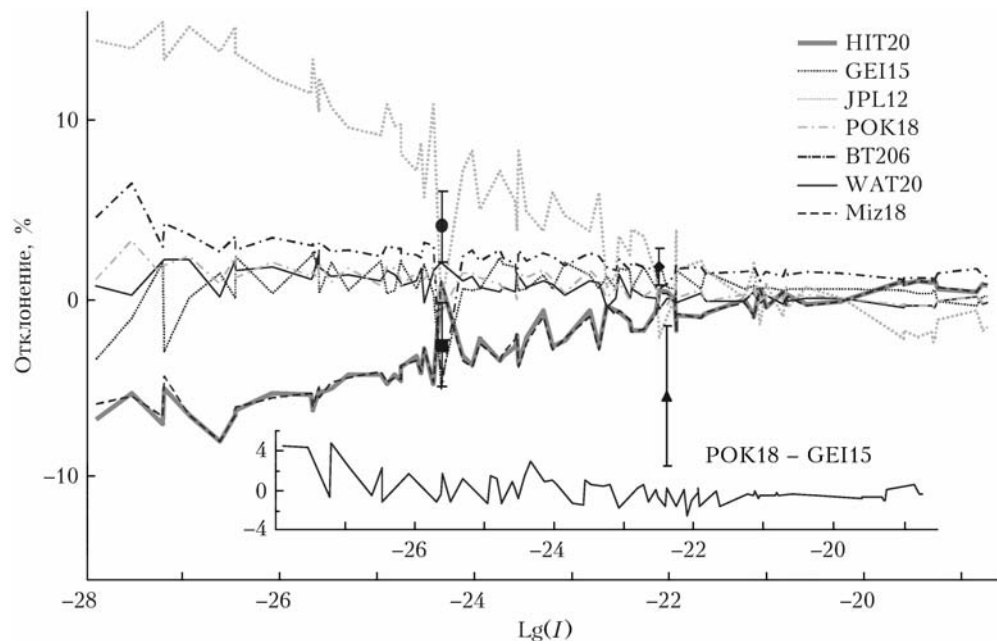


Рис. 3. Отклонение расчетной интенсивности линий основного колебательного состояния от среднего в зависимости от логарифма интенсивности. Квадрат, круг, ромб и треугольник представляют, соответственно, экспериментальные данные из работ [46–49]. На вставке показана разность отклонений расчетных данных POK18 и GEI15 (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.36-2023/iss.07>)

отклонения расчетов Miz18 и HIT20 от среднего, вероятно, является то, что в этом случае авторы варьировали параметры ППЭ, добиваясь улучшения описания интенсивностей конкретных линий в огра-

ниченной области частот, составляющей 15000 см⁻¹ для списка Miz18 и 26000 см⁻¹ для HIT20. Расчеты BT206, POK18 и WAT20 позиционируются как более глобальные (например, POK18 — вплоть до по-

рога диссоциации). Соответствующие им ППЭ в среднем лучше описывают весь колебательно-вращательный спектр и, как видно из сравнения, примерно одинаково предсказывают интенсивности линий в основном состоянии. Небольшой систематический сдвиг результатов BT206 по отношению к РОК18 и WAT20 (практически не зависящий ни от интенсивности, ни от колебательных состояний) объясняется применением более ранней и, видимо, менее точной даже для рассматриваемых состояний ПДМ. Различие между поверхностями LTP, LTPs и SKARTEN на интенсивности не сказывается.

Различие между данными двух лидирующих в нашем анализе расчетов РОК18 и WAT20 является знакопеременным для всех состояний и составляет в среднем около 0,1%, но нельзя считать, что эти результаты примерно также отличаются от истинных, поскольку измерения отсутствуют. Тем не менее хорошее согласие глобальных вариационных расчетов с GEI15, которые основаны на огромном количестве экспериментальных данных о положениях линий (позволяющих получить точную информацию о волновых функциях состояний) и об интенсивностях чисто вращательных и колебательно-вращательных переходов (дающих информацию о параметрах дипольного момента) в смежном с рассматриваемым частотном диапазоне, не может быть случайным и позволяет использовать данные GEI15 как аналог экспериментальных для сравнения с результатами вариационных расчетов. Оценкой неопределенности интенсивности линий при этом является отклонение вариационных расчетов от этих данных. Для лидирующего в нашем исследовании расчета РОК18 это отклонение составляет в среднем 0,06%, не превышая 2% практически для всех рассматриваемых линий основного колебательного состояния с интенсивностью более 10^{-27} см/молек., а для линий с интенсивностью более 10^{-21} см/молек. отклонение не превышает 1% (см. вставку на рис. 3). Отметим, что для таких сильных линий отклонение от среднего для всех рассмотренных расчетов (исключая наименее надежные JPL12 и BT206) не превышает 1% (см. рис. 2).

Все найденные нами в литературе данные о результатах экспериментальных исследований представлены на рис. 3. Они соответствуют измерениям интенсивности трех важнейших диагностических атмосферных линий вблизи 22, 183 и 325 ГГц (0,74; 6,11 и 10,8 см⁻¹), выполненным с помощью резонаторных спектрометров. Измеренные интенсивности согласуются со средними расчетными значениями в пределах удвоенной статистической погрешности соответствующего измерения, что можно считать хорошим согласием, учитывая сложность таких измерений.

Для пользователей модели распространения миллиметровых волн MPM добавим, что расчет резонансного поглощения и связанного с влажностью континуума в версии этой модели от 2022 г. делается на основе интенсивностей линий H₂O, соответствующих списку HIT20. Потенциальную погрешность этих данных можно оценить с помощью рис. 3.

Заключение

Обобщая итоги проведенного анализа, можно сказать, что в рассматриваемом диапазоне частот неопределенность расчетной интенсивности вращательных линий молекулы H₂O в основном колебательном состоянии составляет от 1 до 2% в диапазоне интенсивностей от 10^{-21} до 10^{-27} см/молек., менее 1% для более интенсивных и 5–10% для менее интенсивных линий. Исключение составляет линия на частоте 0,74 см⁻¹ с интенсивностью $4,39 \cdot 10^{-25}$ см/молек. Относящиеся к ней данные выглядят как особые точки почти на всех графиках рис. 3. Возможно, эта линия относится к так называемым «нестабильным», для которых небольшие вариации в параметрах ППЭ и ПДМ приводят к существенным изменениям интенсивности. Действительно, расчеты РОК18 и WAT20, хорошо согласующиеся друг с другом во всех остальных случаях (СКО разности составляет 0,6%), отличаются для этой линии почти на 3%. Другим потенциальным источником проблемы может быть низкая частота этой линии, для которой становятся существенными погрешности расчетов уровней энергии вариационными методами. Напомним, что в рассматриваемом диапазоне частот интенсивность пропорциональна квадрату частоты линии, а средняя погрешность расчетов уровней энергии вариационными методами — около 0,01 см⁻¹. Имеющиеся расчетные и экспериментальные данные показывают, что погрешность интенсивности этой линии лежит в диапазоне от 2 до 5%.

Для сильных (более 10^{-26} см/молек.) линий в состоянии v_2 неопределенность составляет 2–5% и увеличивается до 5–10% для слабых. Для всех линий в состояниях $2v_2$, v_1 и v_3 неопределенность равна 5–10%.

Отметим, что по оценке HITRAN для основного колебательного состояния неопределенность интенсивности составляет 2–5% для всех линий с интенсивностью более 10^{-27} см/молек. Такая же неопределенность указана для состояния v_2 . Для всех менее интенсивных линий в основном состоянии и линий в остальных рассматриваемых в этой работе колебательных состояниях HITRAN дает погрешность $\geq 20\%$. Наши оценки показывают, что большинству этих линий может быть присвоена более высокая (на 1–2 ступени по принятой в HITRAN классификации) категория точности по интенсивности, которая может быть определена для каждой конкретной линии на основании имеющихся данных. Наиболее надежной оценкой наиболее вероятного значения интенсивности линий представляется среднее между расчетами GEI15, РОК18 и WAT20.

Благодарности. Авторы благодарят О.Л. Полянского и Н.Ф. Зобова за чтение рукописи и ценные комментарии.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 22-72-10118). Использованные экспериментальные данные для линий H₂O вблизи 183 и 325 ГГц получены на оборудовании «ЦКП-7» (УНУ № 3589084).

Список литературы

1. Cimini D., Rosenkranz P.W., Tretyakov M.Yu., Koshelev M.A., Romano F. Uncertainty of atmospheric microwave absorption model: Impact on ground-based radiometer simulations and retrievals // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 15231–15259.
2. Koroleva A.O., Kassi S., Campargue A. The water vapor self-continuum absorption at room temperature in the 1.25 μm window // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2022. V. 286. P. 108206.
3. Mlawer E.J., Payne V.H., Moncet J.L., Delamere J.S., Alvarado M.J., Tobin D.C. Development and recent evaluation of the MT_CKD model of continuum absorption // *Philos. Trans. R. Soc. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 2012. V. 370. P. 2520–2556.
4. Continuum model. URL: http://rtweb.aer.com/continuum_frame.html (last access: 15.02.2023).
5. Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A. Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1286–1303.
6. Третьяков М.Ю., Кошелев М.А., Серов Е.А., Паршин В.В., Одинцова Т.А., Бубнов Г.М. Димер воды и атмосферный континуум // *Успехи физ. наук.* 2014. Т. 184, № 11, С. 1199–1215.
7. Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Simonova A.A., Ptashnik I.V., Pirali O., Campargue A. Measurement and temperature dependence of the water vapor self-continuum between 70 and 700 cm^{-1} // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1210. P. 128046.
8. Simonova A.A., Ptashnik I.V., Elsej J., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M. Water vapour self-continuum in near-visible IR absorption bands: Measurements and semiempirical model of water dimer absorption // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2022. V. 277. P. 107957.
9. Odintsova T.A., Koroleva A.O., Simonova A.A., Campargue A., Tretyakov M.Yu. The atmospheric continuum in the “terahertz gap” region (15–700 cm^{-1}): Review of experiments at SOLEIL synchrotron and modeling // *J. Mol. Spectrosc.* 2022. V. 386. P. 111603.
10. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Camu E., Császár A.G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Horneman V.-M., Huang X., Karman T., Karns J., Kassi S., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N.N., Lee T.J., Long D.A., Lukashovskaya A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Yu., Matt W., Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Perrin A., Polyansky O.L., Raddaoui E., Raston P.L., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tybías R., Sadiek I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Vasilenko I.A., Vigasin A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2022. V. 277. P. 107949.
11. Koroleva A.O., Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Pirali O., Campargue A. The foreign-continuum absorption of water vapour in the far-infrared (50–500 cm^{-1}) // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 261. P. 107486.
12. Liebe H.J. MPM – an atmospheric millimeter wave propagation model // *Intern. J. Infrared. Mill. Waves.* 1989. V. 10. P. 631–650.
13. Rosenkranz P.W. Line-by-line microwave radiative transfer (non-scattering) // *Remote Sens. Code Library.* 2017. DOI: 10.21982/M81013.
14. Line-by-line microwave radiative transfer (non-scattering). URL: http://cetemps.aquila.infn.it/mwrnet/lblmrt_ns.html (last access: 15.02.2023).
15. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W. Line shape and water vapor continuum // *Atmos. Res.* 1989. V. 23. P. 229–241.
16. Scribano Y., Leforestier C. Contribution of water dimer absorption to the millimeter and far infrared atmospheric water continuum // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 234301.
17. Bielska K., Kyuberis A.A., Reed Z.D., Li G., Cygan A., Ciurylo R., Adkins E.M., Lodi L., Zobov N.F., Ebert V., Lisak D., Hodges J.T., Tennyson J., Polyansky O.L. Subpromille measurements and calculations of CO (3–0) overtone line intensities // *Phys. Rev. Lett.* 2022. V. 129. P. 043002.
18. Sizov F., Rogalski A. THz detectors // *Prog. Quantum Electron.* 2010. V. 34, N 5. P. 278–347.
19. Consolino L., Bartalini S., De Natale P. Terahertz frequency metrology for spectroscopic applications: A review // *J. Infrared. Millim. Terahertz Waves.* 2017. V. 38, N 11. P. 1289–1315.
20. Yu S., Pearson J.C., Drouin B.J., Martin-Drumel M.-A., Pirali O., Vervloet M., Coudert L.H., Muller H.S.P., Brunken S. Measurement and analysis of new terahertz and far-infrared spectra of high temperature water // *J. Mol. Spectrosc.* 2012. V. 279. P. 16–25.
21. Coudert L.H., Wagner G., Birk M., Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Flaud J.-M. The H_2^{16}O molecule: Line position and line intensity analyses up to the second triad // *J. Mol. Spectrosc.* 2008. N 251. P. 339–357.
22. Coudert L.H., Martin-Drumel M.-A., Pirali O. Analysis of the high-resolution water spectrum up to the second triad and to $J = 30$ // *J. Mol. Spectrosc.* 2014. V. 303. P. 36–41.
23. Schwenke D.W., Partridge H. Convergence testing of the analytic representation of an *ab initio* dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 6592.
24. Reed Z.D., Tran H., Ngo H.N., Hartmann J.-M., Hodges J.T. Effect of non-markovian collisions on measured integrated line shapes of CO // *Phys. Rev. Lett.* 2023. V. 130, N 143001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.130.143001.
25. Lodi L., Tennyson J., Polyansky O.L. A global, high accuracy *ab initio* dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135, N 3. P. 034113.
26. Sironneau V.T., Hodges J.T. Line shapes, positions and intensities of water transitions near 1.28 μm // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2015. V. 152. P. 1–15.
27. Conway E.K., Kyuberis A.A., Polyansky O.L., Tennyson J., Zobov N.F. A highly accurate *ab initio* dipole moment surface for the ground electronic state of water vapour for spectra extending into the ultraviolet // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 149. P. 084307.
28. Vasilchenko S., Mikhailenko S.N., Campargue A. Cavity ring down spectroscopy of water vapor near 750 nm: A test of the HITRAN2020 and W2020 line lists // *Mol. Phys.* 2022. V. 120, N 22051762.
29. Solodov A.M., Petrova T.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Naumenko O.V. FT spectroscopy of water va-

- por in the 0.9 μm transparency window // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 293, N 108389.
30. Rubin T.M., Sarrazin M., Zobov N.F., Tennyson J., Polyansky O.L. Sub-percent accuracy for the intensity of a near-infrared water line at 10670 cm^{-1} : Experiment and analysis // Mol. Phys. 2022. V. 120, N 19–20. P. e2063769.
 31. HITRAN database. URL: <https://hitran.org/> (last access: 15.02.2023).
 32. Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N.A., Chédin A., Crépeau L., Boutammine C., Bouhdaoui A., Crevoisier C., Capelle V., Boonne C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Chris Benner D., Boudon V., Brown L.R., Buldyreva J., Campargue A., Couderc L.H., Devi V.M., Down M.J., Drouin B.J., Fayt A., Fittschen C., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hill C., Hodnebrog Ø., Hu S.-M., Jacquemart D., Jolly A., Jiménez E., Lavrentieva N.N., Liu A.-W., Lodi L., Lyulin O.M., Masie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Nielsen C.J., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Polovtseva E., Predoi-Cross A., Rotger M., Ruth A.A., Yu S.S., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.I.G., Vander Auwera J., Voronin B.A., Makie A. The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 31–72.
 33. GEISA Spectroscopic database. URL: <https://geisa.aeris-data.fr/#> (last access: 15.02.2023).
 34. Jet Propulsion Laboratory, Catalog directory. URL: <https://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/catdir.html> (last access: 15.02.2023).
 35. Tennyson J., Yurchenko S.N. ExoMol: Molecular line lists for exoplanet and other atmospheres // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2012. V. 425(1). P. 21–33.
 36. ExoMol, High temperature molecular line lists for modelling exoplanet atmospheres. URL: <https://www.exomol.com/> (last access: 15.02.2023).
 37. Furtenbacher T., Tobias R., Tennyson J., Polyansky O.L., Kyuberis A.A., Ovsyannikov R.I., Zobov N.F., Császár A.G. The W2020 database of validated rovibrational experimental transitions and empirical energy levels of water isotopologues. II. H_2^{17}O and H_2^{18}O with an update to H_2^{16}O // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2020. V. 49. P. 043103.
 38. Conway E.K., Gordon I.E., Kyuberis A.A., Polyansky O.L., Tennyson J., Zobov N.F. Calculated line lists for H_2^{16}O and H_2^{18}O with extensive comparisons to theoretical and experimental sources including the HITRAN2016 database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 241. P. 106711.
 39. Polyansky O.L., Kyuberis A.A., Zobov N.F., Tennyson J., Yurchenko S.N., Lodi L. ExoMol molecular line lists XXX: A complete high-accuracy line list for water // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2018. V. 480, N 2. P. 2597–2608.
 40. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. A high-accuracy computed water line list // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2006. V. 368. P. 1087–1094.
 41. Shirin S.V., Polyansky O.L., Zobov N.F., Barletta P., Tennyson J. Spectroscopically determined potential energy surface of H_2^{16}O up to 25000 cm^{-1} // J. Chem. Phys. 2003. V. 118, N 5. P. 2124–2129.
 42. Lynas-Gray A.E., Miller S., Tennyson J. Infrared transition intensities for water: A comparison of *ab initio* and fitted dipole moment surfaces // J. Mol. Spec. 1995. V. 169. P. 458–467.
 43. Bubukina I.I., Zobov N.F., Polyansky O.L., Shirin S.V., Yurchenko S.N. Optimized semiempirical potential energy surface for H_2^{16}O up to 26000 cm^{-1} // Opt. Spectrosc. 2011. V. 110, N 2. P. 160–166.
 44. Conway E.K., Gordon I.E., Tennyson J., Polyansky O.L., Yurchenko S.N., Chance K. A semi-empirical potential energy surface and line list for H_2^{16}O extending into the near-ultraviolet // Atmos. Chem. Phys. 2020. V. 20. P. 10015–10027.
 45. Mizus I.I., Kyuberis A.A., Zobov N.F., Makhnev V.Yu., Polyansky O.L., Tennyson J. High-accuracy water potential energy surface for the calculation of infrared spectra // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2018. V. 376. P. 20170149.
 46. Becker G.E., Autler S.H. Water vapor absorption of electromagnetic radiation in the centimeter wave-length range // Phys. Rev. 1946. V. 70, N 5–6. P. 300–307.
 47. Liebe H.J., Thompson M.C., Dillon T.A. Dispersion studies of the 22 GHz water vapor line shape: I. The Lorentzian behavior // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1969. V. 9. P. 31–47.
 48. Tretyakov M.Yu., Parshin V.V., Koshelev M.A., Shannin V.N., Myasnikova S.E., Krupnov A.F. Studies of 183 GHz water line: Broadening and shifting by air, N_2 , and O_2 and integral intensity measurements // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 218. P. 239–245.
 49. Koshelev M.A., Tretyakov M.Yu., Golubiatnikov G.Yu., Parshin V.V., Markov V.N., Koval I.A. Broadening and shifting of the 321-, 325-, and 380-GHz lines of water vapor by the pressure of atmospheric gases // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 241. P. 101–108.

R.I. Ovsyannikov, M.Yu. Tretyakov, M.A. Koshelev, T.A. Galanina. On the uncertainty of the calculated intensities of the water vapor lines in the sub-THz frequency range.

The comparative analysis of data available from open sources on the water spectral lines intensities in the frequency range from 0 to 1.75 THz has been carried out. The calculations by the method of effective Hamiltonians and the variational method, as well as experimental data were taken into account. It has been established that the intensity uncertainty is less than 2% for lines in the ground vibrational state with an intensity of more than 10^{-27} cm^2/mol . and is about 5–10% for weaker lines. For strong (more than 10^{-26} cm^2/mol .) lines in the v_2 state, the uncertainty ranges from 2 to 5% and increases to 5–10% for weak lines. For all lines in the $2v_2$, v_1 , and v_3 states, the uncertainty is no more than 5–10%. The presented data show that most of the considered lines can be assigned a higher (by 1–2 steps according to the classification adopted in HITRAN) category of intensity accuracy.