

УДК 539.194

Эффекты сильного колебательного возбуждения в спектроскопии водяного пара

А.Д. Быков, Н.Н. Лаврентьева, Л.Н. Сеница*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 28.02.2015 г.

Описывается созданный в ИОА СО РАН комплекс высокочувствительных спектрометров для исследования высоковозбужденных состояний. Комплекс включает как Фурье-спектрометры с многоходовыми газовыми кюветами, так и спектрометры, использующие современные высокочувствительные методы лазерной спектроскопии: внутривибронные лазерные спектрометры, спектрометры с высокочувствительными внешними резонаторами. Разработанные спектральные приборы обладают высоким спектральным разрешением ($0,01...0,001 \text{ см}^{-1}$) и высокой чувствительностью к поглощению ($10^{-7} - 3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$), что делает их перспективными для исследования параметров спектральных линий, обусловленных переходами на высокоэнергетические колебательно-вращательные состояния.

Рассмотрены эффекты колебательно-вращательной динамики, связанные с хаотическим поведением при сильном возбуждении, обнаруженные на основе анализа спектров водяного пара. Это аномальное центробежное искажение, HEL-резонансы в H_2O , высоковозбужденные состояния типа ν_3 молекулы HD^{16}O , колебательная зависимость параметров контура линий, связь интерференции линий с внутримолекулярными резонансами.

Ключевые слова: спектрометры, колебательно-вращательные состояния, резонансы, асимметричный волчок, потенциальная поверхность, уширение линий, контур линий, межмолекулярные взаимодействия; spectrometers, vibrational-rotational states, resonances, asymmetric top, potential surface, line broadening, line contour, intermolecular interactions.

Введение

Анализ спектров водяного пара, образованных переходами на высокоэнергетические колебательные состояния, требует исследования эффектов колебательно-вращательной динамики при сильном возбуждении. Колебательное возбуждение проявляется в особенностях строения энергетического спектра, интенсивностях и параметрах контура спектральных линий [1–4].

Для высокоэнергетических колебательно-вращательных состояний молекул, как правило, характерны сильные внутримолекулярные взаимодействия, и исследования их в спектрах представляют актуальную задачу. С качественной точки зрения колебательное возбуждение приводит к возрастанию амплитуды колебаний, и атомы с большой вероятностью «падают» в области конфигурационного пространства, в которых отражаются специфические особенности (например, барьер к линейности) потенциальной энергии. Быстрое вращение молекулы, в свою очередь,

вызывает существенное искажение молекулы вследствие центробежных сил, приводя к значительным вкладам в общую энергию.

Колебательное возбуждение различным образом проявляется в уширении и сдвиге центров линий давлением. Известно, что сдвиг центра спектральной линии имеет сильную зависимость от колебательного возбуждения молекулы. Проведенные ранее исследования [4, 5] показали, что эта зависимость обусловлена ростом дипольной поляризуемости молекулы при колебательном возбуждении, который приводит к увеличению вклада изотропной части межмолекулярного потенциала. Что касается уширения линий, то картина совершенно иная. Традиционно считается, что столкновительные полуширины линий не меняются от полосы к полосе, и в современных спектроскопических банках данных значения полуширин линий приводятся одинаковыми для всех полос. В большинстве теоретических работ, кроме обычных предположений теории ударного уширения спектральных линий, неявно используется предположение о малости внутримолекулярных взаимодействий. Это предположение, а также приближение малых колебаний, очевидно, неприменимы для высоковозбужденных колебательных состояний. Появившиеся в последнее время теоретические разработки и экспериментальные

* Александр Дмитриевич Быков (byk@asd.iao.ru); Нина Николаевна Лаврентьева (lno@iao.ru); Леонид Никифорович Сеница (sln@iao.ru).

результаты показывают, что в области высоких энергий, когда колебательные амплитуды становятся большими, необходимо учитывать колебательную зависимость уширения линий.

Все эти эффекты играют большую роль в формировании спектров воды в высокоэнергетической области и должны быть учтены при расчетах. Информация о спектрах поглощения водяного пара в видимой области спектра необходима для целого ряда прикладных задач. Она важна для оценки радиационного баланса солнечного излучения в атмосфере, моделирования и оптимизации высокотемпературных энергетических установок. Рассмотрим далее некоторые результаты, полученные на основе анализа спектров водяного пара.

1. Высококочувствительная спектроскопия в видимом диапазоне

Интенсивности линий в видимой и УФ-областях спектра составляют очень малую величину порядка $10^{-25} - 10^{-28}$ см/молек, и для их регистрации чувствительность спектрометра должна достигать $10^{-6} - 10^{-9}$ см $^{-1}$. Различная техника применяется для обеспечения необходимой чувствительности. Лазерные методы, такие как спектроскопия затухания излучения в резонаторе или внутрирезонаторная лазерная спектроскопия, обеспечивают регистрацию коэффициентов поглощения $10^{-7} - 10^{-10}$ см $^{-1}$ [6, 7]. Их основной недостаток – узкий спектральный диапазон. В то же время для регистрации слабых спектров широко используется Фурье-спектроскопия, позволяющая проводить измерения в широком интервале частот с высоким спектральным разрешением. В Институте оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (ИОА СО РАН) для исследования высоковозбужденных состояний были созданы высокочувствительные спектрометры, включающие как Фурье-спектрометры с многоходовыми газовыми кюветами, так и лазерные спектрометры, использующие современные высокочувствительные методы лазерной спектроскопии.

1.1. Фурье-спектроскопия с многоходовыми газовыми кюветами

Для достижения необходимой высокой чувствительности в Фурье-спектрометрах применяются длинные многоходовые газовые кюветы (МГК) с базой более 20 м, например спектрометры в JPL с длиной пути 434 м [8] в Реймсе (база 50 м) [9]. Эти кюветы являются уникальными и достаточно дорогими приборами, требуют большого количества исследуемого газа (порядка 20000 л). В ИОА СО РАН был запущен комплекс, включающий Фурье-спектрометр Bruker IFS 125 HR с большой многоходовой кюветой С-1 (база 30 м, объем 25 м 3), где достигнута длина поглощающего слоя 1200 м, что обеспечило пороговую чувствительность $K_{\text{пор}} = 10^{-9}$ см $^{-1}$ [10]. Созданный комплекс особенно эффективен для исследования в высокочастотной области тонкой

структуры спектров, а также контура спектральных линий основных изотопологов молекул и непрерывного поглощения атмосферных газов [11]. Большие размеры таких кювет резко удорожают работу с редкими изотопологами воды, усложняют достижение высокого отношения сигнала к шуму.

Пороговая чувствительность (минимально регистрируемый коэффициент поглощения) $K_{\text{пор}}$ Фурье-спектрометра зависит от двух величин – длины пути поглощающего слоя L , а также от способности регистрирующей системы измерять малые изменения сигнала ($\Delta I/I$). При использовании МГК выражение для $K_{\text{пор}}$ имеет следующий вид:

$$K_{\text{пор}} = \frac{1}{NL_0} \frac{\Delta I}{I_0 R^N}, \quad (1)$$

где L_0 – длина кюветы; N – число отражений в кювете; I_0 – интенсивность падающего излучения; R – коэффициент отражения зеркал.

График зависимости $K_{\text{пор}}$ от числа отражений N для различных R приведен на рис. 1 для длины кюветы $L = 1$ м.

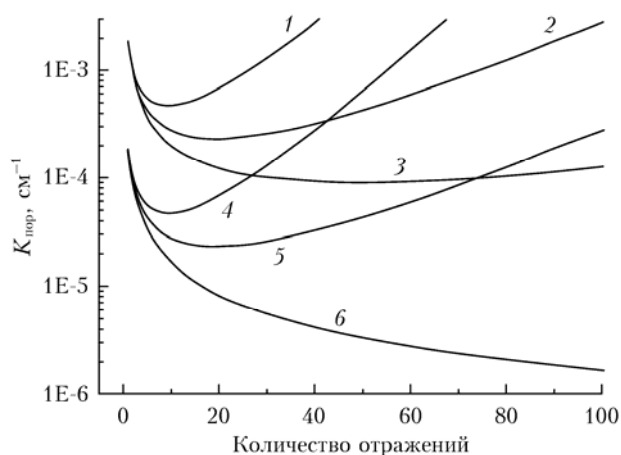


Рис. 1. Зависимость $K_{\text{пор}}$ от числа отражений N для $R = 0,9$ (1), $0,95$ (2) и 1 (3) при $S/N = 2000$ и $0,9$ (4), $0,95$ (5) и 1 (6) при $S/N = 200000$

С ростом числа отражений величина $K_{\text{пор}}$ начинает заметно отличаться от пороговой чувствительности кюветы с идеальными зеркалами ($R = 1$). Это ухудшение пороговой чувствительности будет тем сильнее, чем меньше коэффициент отражения зеркал. С определенного значения числа отражений возникает перелом в кривой, описывающей чувствительность спектрометра от количества отражений. Этот перелом проявляется тем резче и наблюдается при тем меньших N , чем меньше коэффициент отражения зеркал. Поэтому увеличение длины пути за счет увеличения числа отражений при данном коэффициенте зеркал для уменьшения порогового коэффициента поглощения целесообразно только до определенного значения N .

Оптимальное число отражений от зеркал

$$N_{\text{опт}} = \frac{1}{1-R}. \quad (2)$$

Таким образом, наряду с длиной поглощающего слоя большое влияние на пороговую чувствительность оказывает интенсивность излучения, регистрируемая фотоприемником спектральной системы. Достижение малой величины ($\Delta I/I$) возможно осуществить либо повышением коэффициента отражения зеркал, либо увеличением времени накопления сигнала t (в этом случае отношение сигнал-шум S/N пропорционально \sqrt{t}), либо повышением яркости источника излучения и уменьшением шумовых характеристик спектрометра. Если первые два подхода подошли к оптимальному пределу, то в использовании источников света высокой яркости имеется определенный резерв.

При использовании источников излучения с более высокой яркостью на основе светодиодов в области $11000\text{--}22000\text{ см}^{-1}$ было достигнуто отношение сигнала к шуму Фурье-спектрометра Bruker IFS 125M, равное 45000 при суточном накоплении сигнала [12, 13]. Это соответствует пороговой чувствительности $1 \cdot 10^{-8}\text{ см}^{-1}$ и делает спектрометр эффективным инструментом для исследования дорогостоящих изотопологов молекул, поскольку объем кюветы в 1000 раз меньше объема кюветы С-1.

С помощью этих высокочувствительных Фурье-спектрометров выполнены измерения спектров поглощения изотопологов углекислого газа и воды в диапазоне выше 9000 см^{-1} , а также исследовано уширение спектральных линий давлением буферных газов, проводятся измерения континуального поглощения.

На рис. 2 приведен участок спектра $13568\text{--}13580\text{ см}^{-1}$, зарегистрированный на спектрофотометре с лазером на александрите (ширина спектра генерации $0,005\text{ см}^{-1}$) с кюветой длиной 30 м (при этом длина оптического пути составила 1200 м) [14], а также на Фурье-спектрометре со светодиодными (LED) источниками с кюветой длиной 0,6 м (при этом длина оптического пути — 36 м).

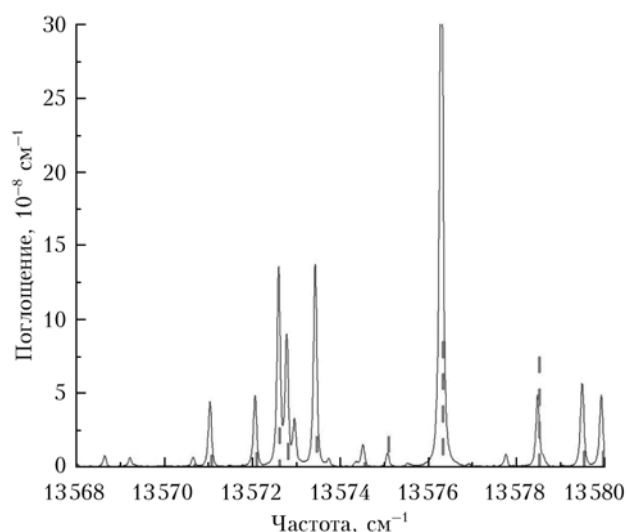


Рис. 2. Спектр поглощения водяного пара в $13568\text{--}13580\text{ см}^{-1}$, зарегистрированный на лазерном спектрофотометре (пунктирные линии) и Фурье-спектрометре с LED-источником (сплошные линии)

1.2. Внутррезонаторные лазерные спектрометры

Метод широкополосной внутррезонаторной (ВР) спектроскопии, предложенный в 1970 г. Э.А. Свириденковым и А.Ф. Сучковым [15], состоит в тушении лазерного излучения на частотах линий поглощения вещества, помещенного внутрь резонатора широкополосного лазера. В этом случае спектр интенсивности излучения лазера имеет резкие провалы на частотах линий поглощения, которые далее регистрируются обычной спектральной аппаратурой. Метод ВР-спектроскопии характеризуется высокой чувствительностью к поглощению ($10^{-7}\text{--}10^{-9}\text{ см}^{-1}$), что делает его эффективным для исследования слабых спектров атомов и молекул.

В ИОА СО РАН первый внутррезонаторный лазерный спектрометр на основе рубинового лазера был разработан в 1972 г. В последующие годы был создан целый ряд ВР-спектрометров в высокочастотной области спектра на основе новых лазерных сред, характеризующихся широким однородным контуром усиления, таких как стекло с неодимом и центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах, генерирующих в диапазонах $9100\text{--}9500$, $10400\text{--}11200$, $8000\text{--}9000\text{ см}^{-1}$ соответственно. Они имеют широкий диапазон генерации (до 1000 см^{-1}) и позволяют создать широкополосные ВР-спектрометры, работающие как с лазерной, так и с ламповой накачкой. В спектрометрах были использованы дисперсионные и динамические резонаторы, многоходовые газовые кюветы, что значительно повысило устойчивость ВР-спектрометров к неконтролируемой селекции, увеличило спектральный диапазон работы спектрометров и расширило область их применения.

Внутррезонаторная спектроскопия обладает рядом преимуществ, которые делают ее особенно эффективной для исследования высоковольтных состояний атомов и молекул:

- 1) высокой пороговой чувствительностью к поглощению;
- 2) кюветами малого размера, позволяющими применять различные способы возбуждения (высокотемпературный нагрев, электрические разряды, внешние поля);
- 3) высоким быстродействием (регистрируется широкий спектральный диапазон за времена $\sim 1\text{ мс}$).

На созданных ВР-спектрометрах проведены обширные исследования спектров поглощения молекул в области выше 9000 см^{-1} . Высокая чувствительность спектрометров позволила зарегистрировать тысячи новых слабых линий поглощения молекул, десятки новых колебательно-вращательных полос H_2O , CO_2 , C_2H_2 , CH_4 , H_2 , NH_3 и их изотопологов. С помощью внутррезонаторного лазерного спектрометра на основе неодимового лазера с пороговой чувствительностью к поглощению 10^{-8} см^{-1} и спектральным разрешением $0,035\text{ см}^{-1}$ исследованы спектры поглощения паров D_2^{16}O , H_2^{16}O и HD^{16}O при температурах $300\text{--}1000\text{ К}$, выполнены измерения сдвигов линий полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$ H_2O в области $9403\text{--}9414\text{ см}^{-1}$. Параметры разработанных спектрометров,

а также результаты исследований спектров можно найти в [16–18].

1.3. Спектрометр с увеличением поглощения в высокодобротном резонаторе

В последние годы предложены и получили бурное развитие спектрометры, использующие внешние высокодобротные резонаторы. В методе резонаторного увеличения поглощения (РУП) узкополосное излучение непрерывного перестраиваемого лазера вводится в резонатор при случайных совпадениях частот лазера с частотой одной из мод резонатора, а информация о поглощении извлекается из зарегистрированной на полихроматоре интегрированной по времени интенсивности излучения, выходящего из резонатора.

Коэффициент увеличения контрастности α РУП-метода по отношению к однопроходной спектроскопии описывается следующим выражением:

$$\alpha = \frac{1 - I/I_0}{1 - T},$$

которое представляет собой отношение глубины провала $1 - I/I_0$ в спектре пропускания резонатора к глубине провала в однопроходном случае $1 - T$ [19].

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента увеличения контрастности α спектрометра при разных значениях коэффициента отражения зеркал резонатора. При коэффициенте отражения зеркал $R = 0,9999$ коэффициент увеличения контрастности достигает 10^4 и быстро уменьшается практически по экспоненциальному закону при уменьшении R , достигая 98 при $R = 0,98$ и 19 при $R = 0,9$.

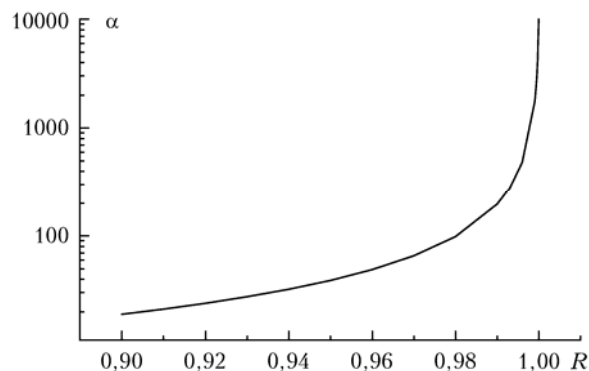


Рис. 3. Коэффициент увеличения контрастности α как функция коэффициента отражения зеркал

В нашем спектрометре [19] источником излучения служила ксеноновая лампа мощностью 100 Вт, в качестве высокодобротного резонатора использовался резонатор Фабри–Перо со сферическими зеркалами. Длина оптического резонатора составляла 0,44 м, спектр регистрировался на полихроматоре со спектральным разрешением $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$. Коэффициент увеличения контрастности (чувствительности) с зеркалами, имеющими коэффициент отражения $R = 0,96$, равнялся 65.

Разработанные в ИОА СО РАН спектрометры обладают высоким спектральным разрешением ($0,01 \dots 0,001 \text{ см}^{-1}$) и высокой чувствительностью к поглощению ($10^{-7} - 3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$), что делает их перспективными для исследования параметров спектральных линий, обусловленных переходами на высокоэнергетичные колебательно-вращательные состояния. На рис. 4 приведены участки спектров H_2O^{18} и H_2O^{17} , зарегистрированные на Фурье-спектрометре [20].

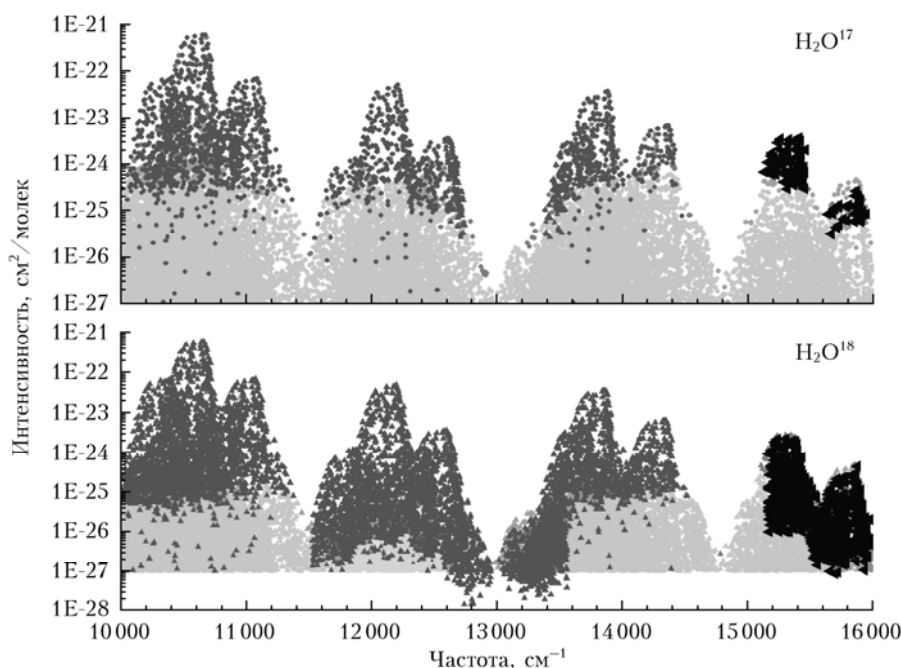


Рис. 4. Рассчитанные (серые кружки, серые треугольники) и экспериментальные спектры H_2O^{17} и H_2O^{18} , известные в литературе (черные кружки), и зарегистрированные на Фурье-спектрометре со светодиодным источником излучения в диапазоне $15000 - 16000 \text{ см}^{-1}$ (черные треугольники)

Треугольниками отмечены линии изотопологов воды, впервые зарегистрированные в области 15000–16000 см^{-1} .

2. Внутримолекулярные эффекты в высоковозбужденных состояниях

2.1. Аномальное центробежное искажение и центробежная стабилизация в H_2O

Сильная зависимость вращательных и центробежных постоянных молекулы H_2O от колебательного квантового числа изгибного колебания представляет интерес как пример сильного внутримолекулярного взаимодействия. Первое обсуждение аномального центробежного эффекта в H_2O проводилось J.M. Flaud и С. Саму-Рейрет [21, 22] на основе анализа нижних колебательных состояний. В дальнейшем изучению этого эффекта, изгибно-вращательному взаимодействию были посвящены работы В.И. Старикова, Вл.Г. Тютерева [23].

Молекула воды имеет «мягкое» изгибное колебание ν_2 и небольшой (по сравнению с энергией этого колебания) барьер к линейности $\sim 11000 \text{ см}^{-1}$. Это способствует тому, что возбуждение одного или двух квантов данного колебания приводит к значительному изменению вращательного энергетического спектра, что отражается на вращательных и центробежных

постоянных эффективного вращательного гамильтониана. Эти параметры возрастают по величине значительно быстрее, чем в случае валентных колебаний. Такое явление получило название аномального центробежного искажения.

В.И. Стариков и Вл.И. Тютерева [24] провели моделирование зависимости вращательных и центробежных постоянных колебательных состояний типа $(0 \nu_2 0)$ от колебательного квантового числа ν_2 на основе подхода, в котором изгибное колебание рассматривается как отдельное колебание большой амплитуды. В результате они объяснили экспоненциальное возрастание вращательных и центробежных постоянных эффективного вращательного гамильтониана для состояний с $\nu_2 = 0 \dots 4$. Позднее в [25] было проведено моделирование вращательных и центробежной Δ_k постоянных для $0 \leq \nu_2 \leq 18$ на основе вариационных вычислений уровней энергии воды.

В [25] для оценок использовались уровни энергии с $J = 0, 1$ и 2 , $\nu_2 = 0 \dots 18$, постоянные A, B, C и Δ_k определялись подгонкой методом наименьших квадратов, при этом применялся метод производящих функций (см. [26]). На рис. 5 приводятся зависимости констант A, B, C и Δ_k от колебательного числа ν_2 . Как видно из графиков, вращательные постоянные B и C меняются сравнительно мало, например C уменьшается от 9,3 до 6,29 см^{-1} при возбуждении 17 колебательных квантов. В то же время постоянные A и Δ_k меняются весьма значительно, в частности параметр Δ_k увеличивается на 4 порядка.

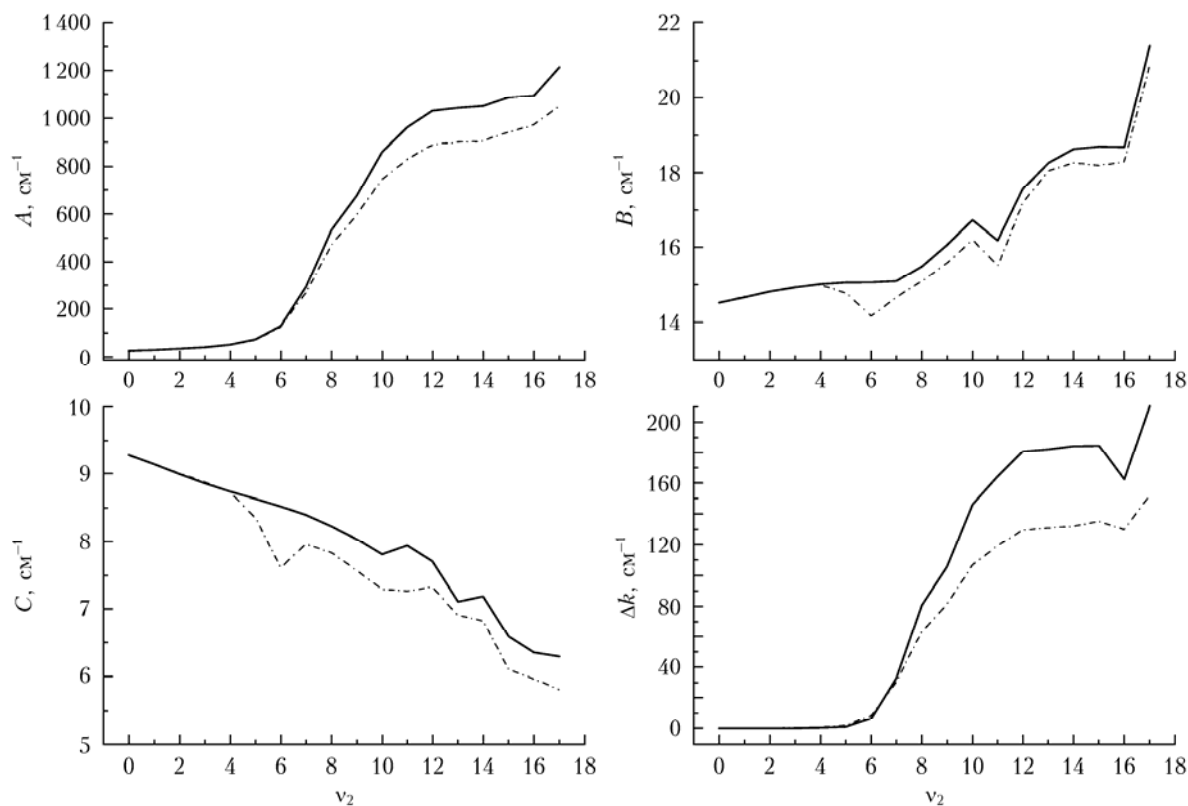


Рис. 5. Зависимость вращательных констант эффективного гамильтониана от квантового числа ν_2 . Сплошная линия — значения констант, полученных с использованием G -функций, штрихпунктирная — значения, полученные с эффективным вращательным гамильтонианом Уотсона

Вращательные постоянные можно выразить через эффективные моменты инерции и параметры эффективной конфигурации молекулы — средний угол и среднюю длину связи. На рис. 6 приведены значения эффективного угла между связями для изгибных колебательных состояний молекулы воды. Можно отметить, что возбуждение изгибного колебания приводит к стабилизации конфигурации молекулы — для высоких состояний $\angle\text{НОН}$ почти не меняется.

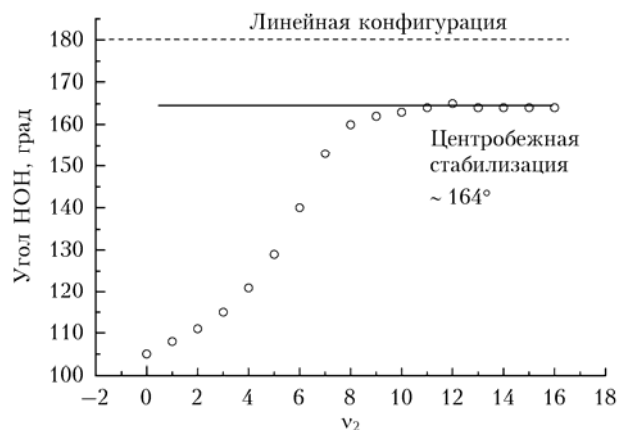


Рис. 6. Зависимость угла θ эффективной конфигурации молекулы H_2O от колебательного квантового числа v_2

Таким образом, при достаточно сильном возбуждении «средняя» конфигурация молекулы стабилизируется — угол между связями не меняется и не равен 180° . Этот эффект обусловлен, очевидно, действием центробежных сил, которые, при вращении молекулы вокруг инерциальной оси a , «препятствуют» достижению линейной конфигурации.

2.2. НЕL-резонансы в H_2O

Возбуждение изгибного колебания приводит к увеличению вклада центробежной энергии и изменению соотношения между диагональными и недиагональными матричными элементами эффективного гамильтониана. Очевидно, что при этом следует ожидать появления новых резонансных взаимодействий, в частности между состояниями, принадлежащими различным полиадам.

Межполиадные резонансы в молекуле воды впервые наблюдались в [27], где были обнаружены сильные взаимодействия, связывающие уровень [616] (060), принадлежащий 3ν -полиаде, с тремя уровнями колебательных состояний (111), (012), (220) $2\nu + \delta$ -полиады. Позднее анализ полиады 3ν выявил сильное возмущение уровней с $K_a = 1$, $J = 1, \dots, 5$ колебательного состояния (220) [28]. Соответствующий численный анализ показал, что возмущение вызвано взаимодействием с уровнями $K_a = 1$ колебательного состояния (070) полиады $3\nu + \delta$. Учет резонанса между этими состояниями позволил полностью объяснить наблюдающиеся аномалии в энергетическом спектре. Также было обнаружено множество межполиадных резонансов молекулы H_2O , ее изотопных модификаций H_2O^{18} , HDO .

Такая ситуация показана на рис. 7, где рассчитанные уровни энергии состояний (220) и (070) H_2O^{18} для $J = 3$ и 4 представлены в зависимости от квантового числа $n = J + K_a - K_c + 1$. При $n = 1$ вращательные подуровни энергии (070) и (220) расположены достаточно далеко друг от друга (разности $\Delta E \sim 100 \text{ см}^{-1}$). Однако вследствие сильного центробежного эффекта вращательная энергия (070) быстро возрастает с ростом K_a и уровни энергии, соответствующие $K_a = 1$, оказываются близкими друг к другу с разницей энергии менее 6 см^{-1} . Поэтому даже относительно небольшие по величине недиагональные матричные элементы эффективного гамильтониана, связывающие эти два состояния, приводят к сильному перемешиванию волновых функций. Как видно из рисунка, при дальнейшем возрастании n расстояние между соответствующими уровнями резко возрастает и резонансное перемешивание при больших K_a снова уменьшается.

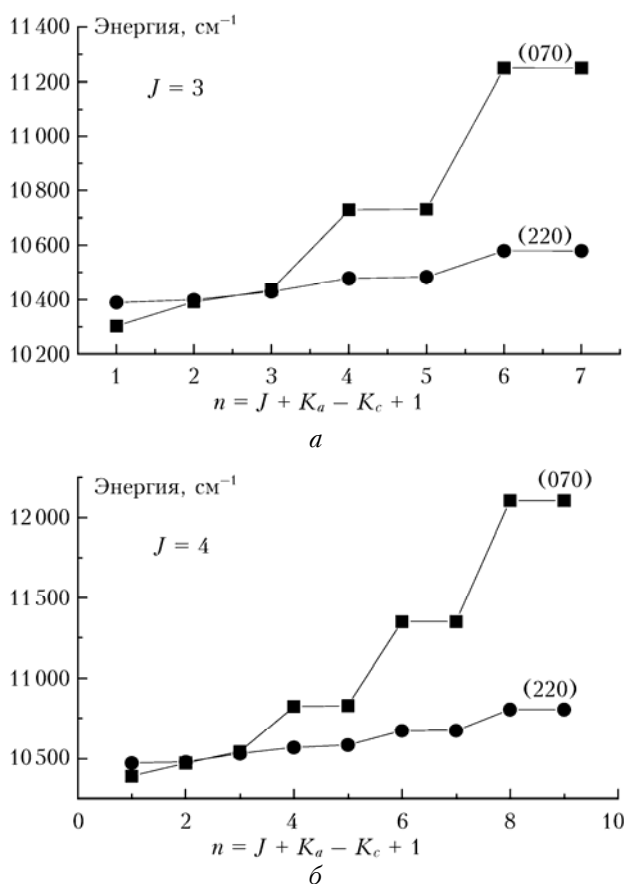


Рис. 7. Вращательные уровни энергии для $J = 3$ (а) и 4 (б). Для $K_a = 1$ вращательные уровни энергии (220) и (070) колебательных состояний близки друг к другу (разность меньше чем 6 см^{-1}), это приводит к сильному резонансному смешиванию (до 42%) и, как следствие, к появлению в спектре относительно сильных линий с $K_a = 1$ полосы $7\nu_2$

Быстрое возрастание резонансных постоянных для высоковозбужденных изгибных колебаний воды было также продемонстрировано в [29] с использованием более точного теоретического моделирования.

Как известно, при достаточно сильном резонансном перемешивании происходят перераспределение интенсивностей и появление в спектре «дополнительных» линий, которые «заимствуют» интенсивность из более сильных резонирующих полос. В результате выполненного анализа в спектрах обнаружено около 100 линий, обусловленных переходами на полосы типа $\nu\nu_2$, $\nu\nu_2 + \nu_3$ и $\nu_1 + \nu\nu_2$. В качестве примера укажем полосу $7\nu_2$ (соответствующую верхнему состоянию (070)), для которой 7 линий, включающих 3 различных вращательных уровня с $K_a = 1$, были обнаружены в спектре. Подобные наблюдения были также проведены для колебательных состояний (170), (071), (080) и даже (0100). Резонансная схема, основанная на группировке состояний с одинаковыми значениями квантового числа $s = 2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$, более неприменима для вычисления колебательно-вращательных уровней энергии молекул типа воды. Учитывая особенности проявления этого резонанса, а именно его локальный характер и существование только для высоковозбужденных состояний, его можно назвать HEL (highly excited local) — локальный резонанс для высоковозбужденных состояний (см. [30]).

Найденный локальный резонанс для высоковозбужденных колебательных состояний связан с сильным центробежным эффектом, проявляющимся при возбуждении изгибного колебания большой амплитуды. В этом смысле новый резонанс отличается от случайных резонансов Кориолиса, Дарлингга–Денисона и Ферми, которые обусловлены ангармоническими и кориолисовыми постоянными. Поэтому представляется естественным относить все колебательные состояния воды, принадлежащие полиадам 2ν , $2\nu + \delta$ и более высоким, к высоковозбужденным состояниям, поскольку все они перемешиваются сильным центробежным эффектом, образуя единый резервуар колебательных состояний, определяющий

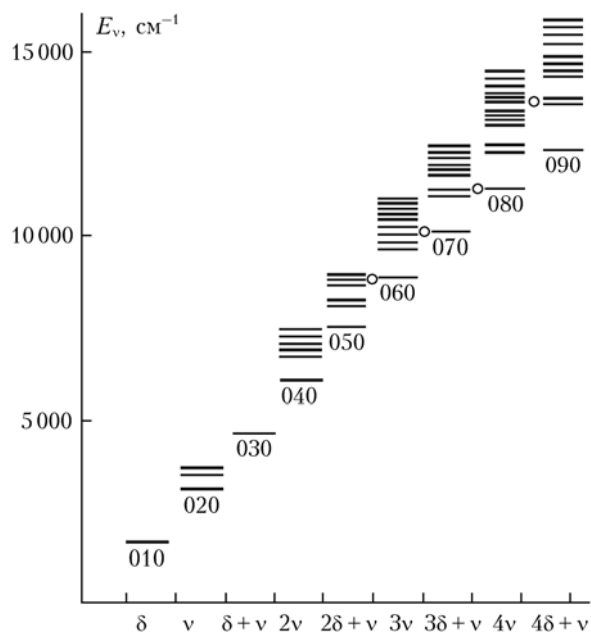


Рис. 8. Схема резонансных полиад H_2O

свойства возбужденной молекулы. На рис. 8 приведена схема уровней молекулы H_2O и кружками обозначены уже доказанные случаи проявления HEL-резонансов.

2.3. Высоковозбужденные состояния типа $\nu\nu_3$ молекулы HD^{16}O

Для изотопной модификации HD^{16}O колебательные частоты $\omega_1 = 2823 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_2 = 1444 \text{ см}^{-1}$ оказываются кратными ($\omega_1 \approx 2\omega_2$), что приводит к типичным Ферми-полиадам для нижних состояний. Однако частота $\omega_3 = 3888 \text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям связи ОН, сильно отличается по величине от первых двух. Как следствие, состояния типа $(00\nu_3)$ оказываются изолированными и почти не взаимодействующими с другими. Поскольку колебательные состояния, связанные с возбуждением мод ν_1 и ν_2 , сильно резонируют друг с другом, то в энергетическом спектре HDO имеются две различные группы состояний — изолированные и связанные резонансами. Исследованию группы изолированных состояний посвящены работы [31, 32].

На основе данных [33, 34] определены вращательные постоянные для $\nu_3 \leq 15$. Часть полученных результатов представлена на рис. 9. Можно видеть, что постоянная A меняется достаточно сильно, в то же время постоянные B и C меняются незначительно.

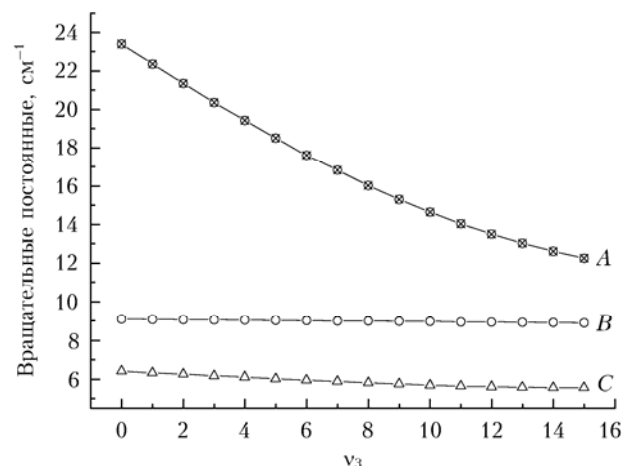


Рис. 9. Зависимость вращательных постоянных молекулы HD^{16}O от квантового числа ν_3

Это связано, очевидно, с увеличением среднего значения длины связи ОН при возбуждении колебания ν_3 , связь ОD и угол НOD меняются при этом слабо.

Параметр асимметрии Рэя $\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$ меняется от $-0,68$ для основного состояния до $-0,001$ для состояния (0015) . Таким образом, при возбуждении колебаний связи ОН вращательный энергетический спектр HDO становится подобным спектру волчка с наибольшей асимметрией.

2.4. «Глобальные» вариационные расчеты колебательно-вращательных состояний H_2O

Ab initio расчеты центров полос, колебательно-вращательных уровней, дипольных моментов H_2O проводились неоднократно [33–35].

Н. Partridge и D. Schwenke [34] на основе вариационного метода провели вычисления всего спектра КВ-состояний H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O и HD^{16}O вплоть до $40\,000\text{ см}^{-1}$. Внутримолекулярная потенциальная функция рассчитывалась высокоточным *ab initio* методом, поверхность потенциальной энергии была аппроксимирована выражением, учитывающим ее особенности вблизи диссоциационного предела. Ряд параметров функции потенциальной энергии уточнялся подгонкой к данным HITRAN-92. Кроме того, были проведены *ab initio* расчеты функции дипольного момента и осуществлена ее аппроксимация. В результате получено хорошее согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями частот и интенсивностей для 30 000 линий – среднеквадратическое отклонение составило всего $0,08\text{ см}^{-1}$ для центров линий. Рассчитанный спектр ($J \leq 55$, до ультрафиолетовой области, изотопы) содержал более 307 000 000 линий.

Такого рода вычисления носят «глобальный» характер и позволяют описать весь колебательно-вращательный спектр, исходя из функции потенциальной энергии и функции дипольного момента. Необходимо отметить, что расчеты [34] позднее были уточнены, при этом учитывались неадиабатические и релятивистские поправки [35].

Результаты «глобальных» вариационных расчетов широко использовались для идентификации линий водяного пара, в спектрах пламен и солнечных пятен, Фурье-спектрах H_2O в видимой и ближней ИК-областях, для расчета термодинамических функций водяного пара.

3. Контур линий H_2O , соответствующих переходам на высокоэнергетические состояния

3.1. Вычисления параметров контура спектральных линий водяного пара

В большинстве предшествующих работ по расчетам уширения и сдвига линий использовались волновые функции, определенные методом эффективных гамильтонианов [36–40]. Полуэмпирический метод [41] в сочетании с этим методом применялся ранее для вычислений параметров контура линий и коэффициентов их температурной зависимости в [38–40]. Однако существующую колебательную зависимость параметров контура невозможно описать в рамках традиционного подхода с помощью эффективного вращательного гамильтониана, определяющего уровни энергии и вероятности переходов, необходимых для расчетов полуширин и сдвигов линий. Совместно с коллегами из Лондона (University College London) разработан подход для расчетов коэффициентов уши-

рения и сдвига. В данном подходе все внутримолекулярные эффекты учитываются на основе точных волновых функций и уровней энергии. Полуэмпирический метод был модифицирован использованием уровней энергии и матричных элементов дипольного момента, полученных в высокоточных вариационных расчетах R.J. Barber et al. [42].

Дополнение полуэмпирического метода применением результатов высокоточных вариационных вычислений позволило существенно расширить диапазон расчетов параметров контура и коэффициентов их температурной зависимости в области до 25000 см^{-1} , в то время как использование метода эффективных вращательных гамильтонианов для расчета уровней энергии и матричных элементов дипольного момента дает возможность вычисления параметров контура линии только до 16000 см^{-1} .

Для вычисления колебательно-вращательного спектра трехатомных молекул разработаны методики, использующие прямое решение уравнения Шредингера [43]. В последнее время для молекулы воды были проведены высокоточные *ab initio* [44] и полуэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии [45]. Для наших расчетов нам необходимы матричные элементы дипольного момента вызываемых столкновениями переходов, которые рассчитываются с применением поверхности дипольного момента. Лучшей является полученная из *ab initio* расчетов поверхность Schwenke–Partridge [45], именно она используется в данном методе.

Для наших вычислений мы берем уровни энергии и дипольные моменты из списка BT2 [42]. Список линий BT2 содержит все переходы между колебательно-вращательными состояниями воды вплоть до $30\,000\text{ см}^{-1}$ ($221\,000$ состояний, $5,08 \cdot 10^8$ переходов), значение вращательного квантового числа J достигает 50.

Для вычислений коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий молекулы воды давлением различных атмосферных газов мы применяем полуэмпирический метод, подобный подходу Андерсона–Тсао–Карната [46]. Этот метод работает в рамках приближений ударной теории. Общие допущения в этом случае таковы: столкновения – бинарные, продолжительность столкновений меньше, чем время между столкновениями, и поступательное движение частиц описывается приближением классических траекторий, интерференция линий не учитывается. Детально полуэмпирический метод описан в [41].

3.2. Результаты расчетов

Детали расчетов, а также результаты вычисления параметров контура линий, полученные согласно описанному методу, представлены в [47] (случай $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, O_2) и в [48] (случай самоуширения H_2O). Расчеты коэффициентов уширения и сдвига линий водяного пара давлением азота и кислорода ($\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, O_2) были проведены для колебательно-вращательных полос, образующих широкий спектральный диапазон от средней ИК до видимой области (таблица).

**Полосы молекулы воды, для которых проводились расчеты.
Все переходы происходят с нижнего состояния**

Номер полосы	Полоса	Номер полосы	Полоса	Номер полосы	Полоса	Номер полосы	Полоса
1	$7\nu_1 + \nu_3$	11	$6\nu_2 + 3\nu_3$	21	$3\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	31	$2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$
2	$5\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	12	$3\nu_1 + 4\nu_2 + \nu_3$	22	$\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$	32	$\nu_1 + 4\nu_2 + \nu_3$
3	$6\nu_1 + \nu_3$	13	$2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$	23	$3\nu_2 + 3\nu_3$	33	$3\nu_3$
4	$4\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$	14	$\nu_1 + 3\nu_2 + 3\nu_3$	24	$3\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	34	$2\nu_3$
5	$\nu_1 + \nu_2 + 5\nu_3$	15	$4\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	25	$2\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$	35	ν_3
6	$5\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	16	$5\nu_2 + 3\nu_3$	26	$\nu_1 + 5\nu_2 + \nu_3$	36	
7	$3\nu_1 + 3\nu_3$	17	$3\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$	27	$\nu_1 + 3\nu_3$	37	
8	$2\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3$	18	$2\nu_1 + 3\nu_3$	28	$2\nu_2 + 3\nu_3$	38	
9	$4\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	19	$\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3$	29	$7\nu_2 + \nu_3$	39	
10	$5\nu_1 + \nu_3$	20	$4\nu_2 + 3\nu_3$	30	$3\nu_1 + \nu_3$	40	

Вычисления были выполнены для 1,5 млн линий, интенсивности которых больше чем 10^{-34} молек/см. Эффективная дипольная поляризуемость в верхнем колебательном состоянии была определена в [47]. Рассчитанные параметры — коэффициенты уширения и сдвига и коэффициенты их температурной зависимости — были помещены в информационную систему «W@DIS» [49].

Вычисленные полуширины линий сравнивались с экспериментальными значениями в диапазоне $10000\text{--}23000\text{ см}^{-1}$. Определялись среднеквадратичные отклонения, рассчитанные для различных экспериментов и разных полос. В статистический анализ были включены коэффициенты уширения линий более чем для 4000 линий 35 полос, получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными и расчетными данными.

3.3. Колебательная зависимость параметров контура линий

Обширный набор экспериментальной и теоретической информации для молекулы H_2O , накопленный к настоящему времени, позволил детально исследовать зависимости параметров контура от колебательных и вращательных квантовых чисел.

Многочисленные измерения сдвигов линий поглощения водяного пара и некоторых его изотопных модификаций давлением различных буферных газов в широком спектральном диапазоне (от микроволновой до видимой области) обнаруживают сильный колебательный эффект [50–53]. Коэффициенты сдвига одних и тех же вращательных переходов в различных колебательных полосах могут различаться на порядок по величине или иметь другой знак. При этом характер зависимости величины и знака сдвига от частоты перехода (центра линии) различный: в основных полосах эта зависимость немонотонная, знакопеременная [50], а для полос в видимой области коэффициенты сдвига линий отрицательные и значительно большие по величине [52, 53]. Средние значения коэффициентов, вычисленные по многим линиям в *P*-, *Q*-, *R*-ветвях, для основных полос близки к нулю, заметной корреляции между коэффициентами уширения и сдвига не обнаруживается. В то же время для линий колеба-

тельных полос в ближней ИК- и видимой областях в измерениях найдена сильная корреляция между полушириной и сдвигом линии, а средние значения коэффициентов сдвига — отрицательные и, как правило, превосходят $0,01\text{ см}^{-1}/\text{атм}$ [53, 54]. Теоретический анализ показывает, что различия в сдвигах линий основных и обертоновых полос объясняется конкуренцией вкладов изотропной и анизотропной компонент межмолекулярного потенциала.

Таким образом, в отличие от полуширин для коэффициентов сдвига колебательно-вращательных линий как в эксперименте, так и в расчетах обнаруживается сильный эффект колебательного возбуждения и выявляются два различных типа явления: «осциллирующие» и «монотонные» сдвиги [53].

Как можно выявить из анализа многочисленных экспериментальных данных, картина сдвигов колебательно-вращательных линий водяного пара следующая. Сдвиги линий нижних полос, как правило, носят «хаотический» характер, т.е. коэффициенты сдвига соседних линий могут различаться по знаку и весьма значительно по величине. Такие сдвиги центров линий мы называем «осциллирующими». Как показали расчеты, здесь основную роль играют неадиабатические эффекты и анизотропная часть межмолекулярного потенциала. В то же время сдвиги линий, соответствующих переходам на высоковозбужденные состояния, отрицательные и достаточно большие по величине, тогда общая картина может быть названа «монотонной». Основной эффект в этом случае — адиабатическое уширение, основная часть сдвигов линий формируется за счет изотропной части потенциала. Данная картина объясняется в рамках метода Андерсона (или полуэмпирического), правильные значения коэффициентов сдвига получаются при учете эффекта колебательного возбуждения. Проведенные расчеты используют один подгоночный параметр — поляризуемость молекулы воды в верхнем колебательном состоянии. На рис. 10 представлены рассчитанные и измеренные значения коэффициентов сдвига линий некоторых полос воды. Приведенные данные указывают на сильный колебательный эффект: сдвиг может увеличиваться в три раза по величине при переходе от линий полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ к линиям полосы $3\nu_1 + \nu_3$.

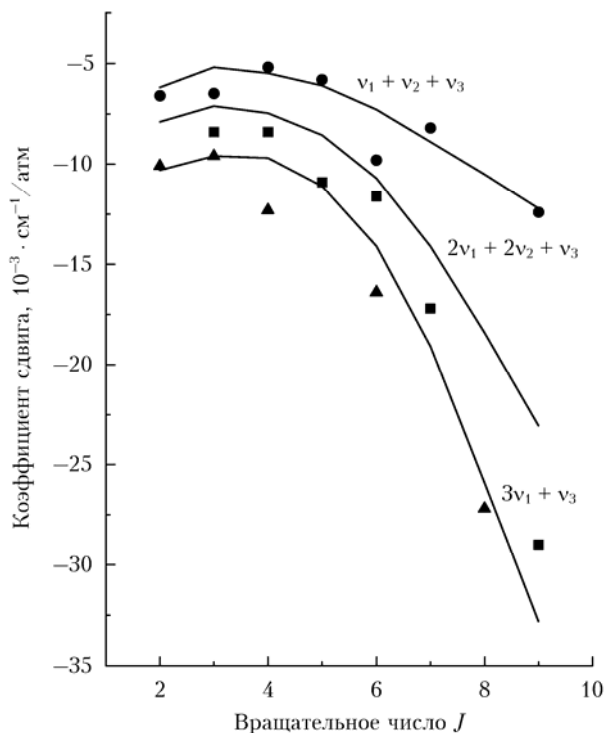


Рис. 10. Сдвиги линий некоторых полос H_2O давлением азота: ●, ■, ▲ — экспериментальные данные [55]; сплошная линия — расчет [56]

Коэффициенты уширения линий слабо зависят от колебательных квантовых чисел, различие в полуширинах различных полос составляет самое большее несколько процентов. Поэтому ширины линий можно рассчитать только для одной полосы и «перенести» рассчитанные значения на другие колебательные полосы. Однако некоторое различие в величинах, вызванное центробежным эффектом и некоторыми другими, все же есть.

Анализ полуширин $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, проведенный в [57, 58], показывает, что колебательная зависимость полуширин линий мала и составляет 3%. Данные из [59] позволяют заключить, что коэффициенты уширения линий водяного пара давлением азота, кислорода, аргона в полосах $3v_1 + v_3$ и $2v_1 + 2v_2 + v_3$ отличаются в среднем на 5%. В [60] рассмотрена зависимость уширения линий от колебательных квантовых чисел в полосах $v_2 + v_3$, $2v_2 + v_3$, $v_1 + v_3$ и $v_1 + v_2 + v_3$, различия достигают 20%.

3.4. Связь интерференции линий с внутримолекулярными резонансами

Эффект интерференции важно учитывать при исследовании спектров поглощения, также он представляет интерес при решении задач, связанных с лазерным зондированием. В [61, 62] проводится теоретическое исследование интерференции линий в ИК-спектрах водяного пара и оценивается ее влияние на атмосферное пропускание. В рамках ударного метода выполняется прямой расчет недиагональных матричных элементов релаксационного опера-

тора с использованием формул М.Р. Черкасова [63], при этом учитываются только диполь-квадрупольные взаимодействия как дающие наибольший вклад.

Принципиально новым моментом является сопоставление механизма, обуславливающего наличие резонансов различных типов, проявляющихся как результат аномальных внутримолекулярных взаимодействий, с механизмом интерференции, возникающей как результат влияния молекул буферного газа. Обнаруженная связь внутримолекулярных резонансов, таких как резонансы Кориолиса, Ферми, Дарлинг-Деннисона (или более сложных), с интерференцией линий объясняет нелинейную зависимость сдвига линий от давления. Стационарные колебательно-вращательные состояния молекул, в которых имеется сильное отличие от модели «жесткий волчок-гармонический осциллятор» и для которых различные колебательные моды оказываются перемешанными, сильнее перемешиваются столкновениями. Это приводит уже при небольших давлениях к отклонению формы контура от лоренцевской и заметной нелинейной зависимости центра линии от давления.

В [61] приведены результаты расчетов при учете только дальнедействующего диполь-квадрупольного взаимодействия и для давлений до 10 атм. В системе $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ это приближение справедливо для линий с малыми значениями квантового числа углового момента, для линий с большими J поправки, связанные с короткодействующими силами, могут быть значительными. Были представлены результаты расчетов коэффициентов уширения и сдвига, параметров кроссрелаксации в смеси H_2O -воздух, $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ при температурах 200–300 К для двух линий ($634 \leftarrow 541$, полоса $8v_2$, центр $12414,2027 \text{ см}^{-1}$ и $652 \leftarrow 541$, полоса $3v_1 + v_2$, центр $12413,9720 \text{ см}^{-1}$). Необходимо отметить, что спектры водяного пара в этой области образованы переходами на высоковозбужденные колебательно-вращательные состояния, для которых внутримолекулярные резонансы весьма значительны. В частности, для рассмотренных здесь двух переходов резонансное перемешивание составляет 40%.

Проведенные исследования показали, что для сравнительно небольших давлений влияние интерференции на сдвиг центра мало для подавляющего большинства линий водяного пара, однако для линий, верхние колебательно-вращательные состояния которых находятся в сильном резонансе, оно может быть существенным. Таким образом, имеется связь внутримолекулярных резонансов различных типов, проявляющихся как результат аномально сильного колебательно-вращательного взаимодействия и интерференции, возникающей в результате возмущения стационарных состояний молекулы столкновениями. Интерференция линий приводит к искажению лоренцевской формы контура, нелинейной зависимости сдвига от давления и увеличению поглощения в микроокнах прозрачности.

В [62] оценивалось влияние интерференции линий водяного пара на атмосферное пропускание излучения ближнего ИК-диапазона для горизонтальных трасс. Было найдено, что в полосе $3v_1 + v_3$ оно

может составлять несколько процентов. Очевидно, что поправки на интерференцию линий должны учитываться при использовании атмосферных спектров высокого разрешения.

Заключение

Полученные результаты по исследованию высокоэнергетических состояний водяного пара находят широкое применение.

1. Параметры энергетической структуры и матричные элементы дипольного момента, а также параметры контура спектральных линий огромного числа переходов используются для расчетов спектров поглощения атмосфер планет Солнечной системы и экзопланет.

2. Уточненные параметры спектральных линий (частота, интенсивность, коэффициенты уширения и сдвига давлением, а также их температурные коэффициенты) применяются в системах спектроскопической диагностики вертикальных профилей и общего содержания изотопологов водяного пара в атмосфере при измерениях пропускания солнечного излучения атмосферой Земли.

3. Энергии колебательно-вращательных уровней и интенсивности линий используются для уточнения поверхности потенциальной энергии и точности дипольного момента молекулы, что позволяет проводить более точные вариационные расчеты.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-98023) и Программы ФИ ОФН РАН № 3.9.

1. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
2. Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Введение в колебательно-вращательную спектроскопию многоатомных молекул. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2004. 273 с.
3. Buldyreva J., Lavrentieva N., Starikov V. Collisional line broadening and shifting of atmospheric gases // A practical guide for line shape modeling by current semiclassical approaches. London: Imperial College Press, 2010. 304 p.
4. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н., Сеница Л.Н., Солодов А.М., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Исследование сдвигов центров линий водяного пара давлением воздуха // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1, № 1. С. 40–45.
5. Быков А.Д., Лаурентьева Н.Н., Сеница Л.Н. Анализ зависимости коэффициентов сдвига линий H_2O давлением от колебательных и вращательных квантовых чисел // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83, № 1. С. 73–82.
6. Campargue A., Wang Le, Mondelain D., Kassi S., Bezard B., Lellouch E., Coustenis A., de Bergh C., Hirtzig M., Drossart P. An empirical line list for methane in the 1.26–1.71 μm region for planetary investigations ($T = 80–300 K$). Application to titan // Icarus. 2012. V. 219, iss. 1. P. 110–128.
7. Mazzotti F., Naumenko O.V., Kassi S., Bykov A.D., Campargue A. ICLAS of weak transitions of water between 11300 and 12850 cm^{-1} . Comparison with FTS databases // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 239, N 2. P. 174–181.
8. Brown L.R., Toth R.A., Dulick M. Empirical line parameters of $H_2^{16}O$ near 0.94 μm : positions, intensities and

air-broadening coefficients // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 212, N 1. P. 57–82.

9. Tolchenov R.N., Naumenko O., Zbov N.F., Shirin S.V., Polyansky O.L., Tennyson J., Carleer M., Coheur P.-F., Fally S., Jenouvrier A., Vandael A.C. Water vapour line assignments in the 9250–26000 cm^{-1} frequency range // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 233, N 1. P. 68–76.
10. Пономарев Ю.Н., Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А., Сулакшин С.А. Фурье-спектрометр с 30-метровой многоходовой кюветой для исследования слабых спектров поглощения атмосферных газов // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 8. С. 726–728.
11. Клмешина Т.Е., Петрова Т.М., Родимова О.Б., Солодов А.А., Солодов А.М. Поглощение CO_2 за кантами полос в области 8000 cm^{-1} // Оптика атмосфер. и океана. 2013. Т. 26, № 11. С. 925–931.
12. Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Васильченко С.С., Воронин Б.А. Высокочувствительная Фурье-спектроскопия в высокочастотной области с небольшими многоходовыми кюветами // Оптика атмосфер. и океана. 2013. Т. 26, № 3. С. 240–246.
13. Serdyukov V.I., Sinita L.N., Vasil'chenko S.S. Highly sensitive fourier transform spectroscopy with led sources // J. Mol. Spectrosc. 2013. V. 290, N 1. P. 13–17.
14. Тырышкин И.С., Пономарев Ю.Н., Быков А.Д., Воронин Б.А., Науменко О.В., Савельев В.Н., Сеница Л.Н. Спектр поглощения водяного пара в диапазоне 13300–13800 cm^{-1} // Оптика атмосфер. и океана. 1999. Т. 12, № 9. С. 825–828.
15. Пахомычева Л.А., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф., Титова Л.В., Чурилов С.С. Линейчатая структура спектров генерации ОКГ с неоднородным уширением линии усиления // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12, вып. 2. С. 60–63.
16. Лукьяненко С.Ф., Макогон М.М., Сеница Л.Н. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия. Основы метода и применения. Новосибирск: Наука, 1985. 121 с.
17. Sviridenkov E.A., Sinita L.N. Intracavity laser spectroscopy // Proc. SPIE. 1998. V. 3342. 270 p.
18. Макогон М.М., Пономарев Ю.Н., Сеница Л.Н. Развитие методов и техники лазерной спектроскопии в Институте оптики и спектроскопии СО РАН // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22, № 10. С. 958–965.
19. Сеница Л.Н., Солодов А.М. Высокочувствительный спектрометр с высокочастотным резонатором в области 0,9 μm // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21, № 4. С. 352–354.
20. Mikhailenko S.N., Serdyukov V.I., Sinita L.N. Led-based fourier transform spectroscopy of $H_2^{18}O$ in the range of 15000 – 16000 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 156, N 1. P. 36–46.
21. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H_2O -type molecules. Application to the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of $H_2^{16}O$ // J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 55, N 2. P. 278–310.
22. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Maillard J.P. The $4\nu_2$ band of $H_2^{16}O$ // J. Phys. Lett. 1980. V. 41, N 2. P. L-23–L-26.
23. Starikov V.I., Machancheev B.N., Tyuterev V.I.G. Effect of bending vibration on rotational centrifugal distortion centrifugal distortion parameters of X_2Y molecules. Application to the water molecule // J. Phys. Lett. 1984. V. 45, N 1. P. L-11–L-15.
24. Стариков В.И., Тютерева В.Г. Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд-во «Спектр» ИОА СО РАН, 1997. 232 с.
25. Быков А.Д., Воронин Б.А., Воронина С.С. Оценки вращательных постоянных для колебательных состояний

- типа ($0 \nu_2 0$) молекулы воды // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15, № 12. С. 1051–1055.
26. *Tyuterev V.I.G.* The generating function approach to the formulation of the effective rotational Hamiltonian // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 151, iss. 1. P. 97–129.
 27. *Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Flaud J.-M., Camy-Peyret C.* H_2^{16}O : Line positions and intensities between 8000 and 9500 cm^{-1} : The second hexad of interacting vibrational states: $\{(050), (130), (031), (210), (111), (012)\}$ // *Can. J. Phys.* 1988. V. 66, N 11. P. 997–1011.
 28. *Быков А.Д., Науменко О.В., Синица Л.Н.* Новый резонанс в молекуле воды // Оптика атмосфер. 1990. Т. 3, № 10. С. 1115–1120.
 29. *Стариков В.И., Михайленко С.Н.* О новых резонансах в молекуле H_2O // Оптика атмосфер. 1991. Т. 4, № 6. С. 576–583.
 30. *Bykov A., Naumenko O., Sinitza L., Voronin B., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Lanquetin R.* High-order resonances in the water molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 205, iss. 1. P. 1–8.
 31. *Naumenko O., Campargue A.* High-order resonance interactions in HDO: Analysis of the absorption spectrum in the 14980–15350 cm^{-1} spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 199, N 1. P. 59–72.
 32. *Bertseva E., Naumenko O., Campargue A.* The $5\nu_{\text{OH}}$ overtone transition of HDO // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 203, N 1. P. 28–36.
 33. *Jensen P.* The potential energy surface for the electronic ground state of the water molecule determined from experimental data using a variational approach // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 133, iss. 2. P. 438–460.
 34. *Partridge H., Schwenke D.W.* The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculation and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106, N 11. P. 4618–4639.
 35. *Barletta P., Shirin S.V., Zobov N.F. et al.* CVRQD *ab initio* ground-state adiabatic potential energy for water molecule // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. 204307.
 36. *Lynch R., Gamache R.R., Neshyba S.P.* Fully complex implementation of the Robert–Bonamy formalism: Half-widths and line shifts of H_2O broadened by N_2 // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105, N 4. P. 5711–5721.
 37. *Gamache R.R., Lynch R., Plateaux J.J., Barbe A.* Half-widths and line shifts of water vapor broadening by CO_2 : Measurements and complex Robert–Bonamy formalism calculations // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1997. V. 57, iss. 4. P. 485–496.
 38. *Valentin A., Claveau Ch., Bykov A., Lavrentieva N., Saveliev V., Sinitza L.* The water vapor ν_2 band line-shift coefficients induced by nitrogen pressure // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 198, iss. 2. P. 218–229.
 39. *Zéninari V., Parvite B., Courtois D., Lavrentieva N.N., Ponomarev Yu.N., Durry G.* Pressure broadening and shift coefficients of H_2O due to perturbation by N_2 , O_2 , H_2 , and He in the 1.39 μm region: Experiment and calculations // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. P. 1697–1706.
 40. *Camy-Peyret C., Valentin A., Claveau Ch., Bykov A., Lavrentieva N., Saveliev V., Sinitza L.* Half-width temperature dependence of nitrogen broadened lines in the n_2 band of H_2O // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 224, iss. 2. P. 164–175.
 41. *Bykov A., Lavrentieva N., Sinitza L.* Semiempiric approach for the line broadening and shifting calculation // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. P. 1706–1712.
 42. *Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N.* A high accuracy synthetic linelist for hot water // *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.* 2006. V. 368, N 3. P. 1087–1094.
 43. *Tennyson J., Kostin M.A., Barletta P., Harris G.J., Ramanlal J., Polyansky O.L., Zobov N.F.* DVR3D: A program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules // *Comput. Phys. Commun.* 2004. V. 163. P. 85–94.
 44. *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. P. 2124–2133.
 45. *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.* 2003. V. 113. P. 6592.
 46. *Tsao C.J., Curnutte B.* Line-width of pressure-broadened spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1961. V. 2. P. 41–91.
 47. *Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Mishina T.P., Sinitza L.N., Barber R.J., Tolchenov R.N., Tennyson J.* Water vapor line width and shift calculations with accurate vibration-rotation wave functions // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2008. V. 3034. P. 1–11.
 48. *Лаврентьева Н.Н., Мишина Т.П., Синица Л.Н., Тенисон Дж.* Расчеты самоуширения и самосдвига спектральных линий водяного пара с использованием точных колебательно-вращательных волновых функций // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21, № 12. С. 1096–1100.
 49. URL: <http://wadis.saga.iao.ru/>
 50. *Grossman B.E., Browell W.E.* Spectroscopy of Water Vapor in the 720 nm wavelength region: Line strengths, self-induced pressure shifts // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 136, iss. 2. P. 264–294.
 51. *Grossman B.E., Browell W.E.* Line-shape asymmetry of water vapor absorption lines in the 720-nm wavelength region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1991. V. 45, N 6. P. 339–348.
 52. *Grossman B.E., Browell W.E.* Measurements of H_2^{16}O line strengths and air-induced broadening and shifts in the 815-nm spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 185. P. 58–70.
 53. *Зув В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н.* Современные проблемы атмосферной оптики. Т. 3. Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1987. 247 с.
 54. *Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartman J.-M., Taine J.* Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. I. Theoretical model for both distant and close collisions // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84, N 8. P. 4256–4267.
 55. *Frenkel L., Woods D.* The microwave absorption by H_2O vapor and its mixtures with gases between 100 and 300 // *Proc. IEEE.* 1966. V. 54. P. 498–505.
 56. *Броуэлл Э.В., Гроссман Б.Э., Быков А.Д., Капитанов В.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Синица Л.Н., Коротченко Е.А., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А.* Исследование сдвигов линий поглощения H_2O в видимой области спектра давлением воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 1990. Т. 3, № 7. С. 675–690.
 57. *Gamache R.R.* An intercomparison of measured pressure-broadening and pressure shifting parameters of water vapor // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 82. P. 1013–1027.
 58. *Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Flaud J.-M., Camy-Peyret C.* N_2 -broadening coefficients of H_2^{16}O lines between 9500 and 11500 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 138, iss. 1. P. 272–281.
 59. *Grossman B.E., Browell W.E.* Water vapor line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720 nm wavelength region // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 138, iss. 2. P. 562.
 60. *Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I.* Vibrational dependence of an intermolecular potential for H_2O – He system // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 129. P. 241–253.

61. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Синица Л.Н., Солодов А.М. Влияние внутримолекулярных резонансов на интерференцию спектральных линий водяного пара // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 9, № 9. С. 846–852.
62. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Мишина Т.П., Синица Л.Н. Влияние интерференции линий водяного пара на атмосферное пропускание излучения ближнего ИК-диапазона // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 104, № 2. С. 165–171.
63. Черкасов М.Р. К уширению давлением перекрывающихся спектральных линий // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40, вып. 1. С. 7–13.

A.D. Bykov, N.N. Lavrentieva, L.N. Sinitsa. Effects of strong vibrational excitation in water vapor spectroscopy.

High-sensitive spectrometers, created at IAO SB RAS for studying highly excited states, are described. The spectrometers include a Fourier spectrometer with a multipath absorption cell and spectrometers that use modern methods of highly sensitive laser spectroscopy (intracavity laser spectrometers, spectrometers with a high quality external cavity). Designed spectrometers have a high spectral resolution ($0.01\text{--}0.001\text{ cm}^{-1}$) and high sensitivity to absorption ($10^{-7}\text{--}3 \cdot 10^{-9}\text{ cm}^{-1}$), which makes them promising for the study of parameters of spectral lines arising from transitions to high-energy vibrational-rotational states.

The effects of the vibrational-rotational dynamics related to the chaotic behavior under strong excitation are considered by analyzing spectra of water vapor. They are: an anomalous centrifugal distortion, HEL-resonances in H_2O , the ν_3 highly excited states of the HD^{16}O , the vibrational dependence of the line contour parameters, and the effect of intramolecular resonances on interference lines.