

УДК 539.19

Влияние эффекта ветра и изменения скорости молекулы H_2O при столкновении с атомами буферных газов на форму контура линий поглощения молекулы

В.И. Стариков^{✉1}, Т.М. Петрова², А.М. Солодов²,
А.А. Солодов², В.М. Дейчули^{2*}

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 01.11.2023;
после доработки 12.12.2023;
принята к печати 14.03.2024

Исследовано влияние двух факторов на контур линии поглощения молекулы водяного пара в смеси с гелием, аргоном, криптоном и ксеноном: зависимости коэффициентов уширения γ и сдвига центра линии δ от скорости v_a поглощающей молекулы H_2O (эффект ветра) и изменения скорости H_2O при столкновении с указанными атомами. Для исследования выбраны три линии поглощения молекулы H_2O из полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ с различными вращательными квантовыми числами начального квантового состояния. Показано, что наиболее сильно эффект ветра проявляется при взаимодействии молекулы H_2O с атомами аргона, криптона и ксенона. Результаты работы могут быть использованы при анализе спектров поглощения водяного пара в смеси с одноатомными газами.

Ключевые слова: контур линии, эффект ветра, H_2O , He, Ar, Kr, Xe; line profile, wind effect, H_2O , He, Ar, Kr, Xe.

Введение

К настоящему времени изучены параметры более 3000 колебательно-вращательных (КВ) линий $(0, 0, 0) [J K_a K_c] \rightarrow (V_1, V_2, V_3) [J' K'_a K'_c]$ поглощения молекулы водяного пара в диапазоне $0,7\text{--}13950\text{ см}^{-1}$ в смеси с одноатомными газами He, Ar, Kr и Xe (см. [1] и ссылки в ней). Для анализа контура линий использовались различные модели: традиционный контур Фойгта, Раутиана–Собельмана [2], Галатри [3] и другие модельные контуры, обзор которых можно найти в [4–6].

Эффект ветра заключается в зависимости столкновительных параметров γ (коэффициент уширения) и δ (коэффициент сдвига центра линии) от скорости v_a поглощающей молекулы H_2O .

Цель настоящей работы – определить влияние эффекта ветра и изменения скорости молекулы H_2O при ее столкновении с атомами буферных газов на форму контура линий поглощения молекулы.

В [7] этот вопрос изучался на примере трех линий полосы ν_2 , уширенных атомами He, Ar и Kr.

К основным выводам [7] можно отнести следующее. В случае взаимодействия H_2O с гелием для описания вычисленного контура линии, учитывающего функцию $\gamma(v_a)$ и изменение скорости при столкновении, применим традиционный контур Фойгта и нет необходимости использовать другие модельные контуры. В случае взаимодействия с атомами Ar и Kr ситуация иная. Контуры «широких» линий (соответствуют переходам с малыми вращательными квантовыми числами $J \leq 4$) также хорошо восстанавливаются контуром Фойгта, контуры узких линий ($J \geq 8$) значительно лучше восстанавливаются контуром Раутиана–Собельмана.

В отличие от [7], в настоящей работе выбраны линии из другого спектрального диапазона, а именно $8600\text{--}8990\text{ см}^{-1}$. Спектры поглощения молекулы воды, уширенные давлением He, Ar, Kr и Xe, были зарегистрированы в Институте оптики атмосферы СО РАН на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR. Методика получения параметров спектральных линий описана в [8, 9]. Для анализа были выбраны три линии поглощения с различными значениями вращательного квантового числа J начального колебательного состояния из полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, а именно: $[0\ 0\ 0] \rightarrow [1\ 0\ 1]$, $[4\ 0\ 4] \rightarrow [5\ 0\ 5]$, $[9\ 0\ 9] \rightarrow [10\ 0\ 10]$ с центрами $\nu_0 = 8830,230794$; $8899,691882$ и $8958,634012\text{ см}^{-1}$ соответственно.

Другое отличие от [7] связано с тем, что использованы данные по уширению этих линий Xe,

* Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru); Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Владимир Михайлович Дейчули (dvm91@yandex.ru).

так что отношение m_2/m_1 (m_1, m_2 — массы H_2O и атомов) для рассмотренных систем составило 0,22; 2,22; 4,65 и 7,22 для He, Ar, Kr и Xe соответственно.

Вычисление функции $\gamma(v_a)$

Для вычисления функции $\gamma(v_a)$ необходимо задать межмолекулярный потенциал взаимодействия $V(r)$, в котором r определяет расстояние между центрами масс молекулы H_2O и атомом А. Потенциал $V(r)$ был выбран в форме атом-атомного потенциала, представленного формулой (9) из [10], он также описан в [1, 7]. Отметим только, что анизотропная часть $V(r)$ содержит 12 слагаемых при r^{-s} , в которых s меняется от 7 до 16. Изотропная часть $V_{\text{isot}}(r)$ выбранного потенциала моделируется потенциалом Леннард-Джонса $V_{\text{isot}}(r) = 4\epsilon(-\sigma^6/r^6 + \sigma^{12}/r^{12})$ с параметрами ϵ и σ , которые зависят от колебательного состояния $V = (V_1, V_2, V_3)$. Параметры потенциалов $V(r)$ для систем H_2O —А найдены в [11–14] из условия наилучшего описания экспериментальных данных по коэффициентам уширения γ и сдвига δ линий H_2O для полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$. Из этого условия параметры потенциала определяются неоднозначно, многочисленные примеры приведены в [11–14].

В расчетах используются относительная скорость $v = |\mathbf{v}|$, скорость поглощающей молекулы H_2O $v_a = |\mathbf{v}_a|$, скорость буферной частицы $v_b = |\mathbf{v}_b|$, средняя относительная скорость $v_s = (8\tau/\pi m)^{1/2}$ и наиболее вероятные значения скоростей $v_{a0} = (2\tau/m_1)^{1/2}$, $v_{b0} = (2\tau/m_2)^{1/2}$, в которых $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$; $\tau = k_B T$; k_B — постоянная Больцмана; T — температура. Все расчеты проведены для давления $P = 1$ атм и $T = 296$ К.

Коэффициенты уширения γ_{if} для колебательно-вращательной линии поглощения $(i) \rightarrow (f)$ (i, f — совокупности КВ квантовых чисел) вычисляются одновременно с коэффициентами сдвига δ_{if} центров этих линий по формуле [15]:

$$\gamma_{if} + i\delta_{if} = \langle \gamma_{if}(v) + i\delta_{if}(v) \rangle = \int (\gamma_{if}(v) + i\delta_{if}(v)) W(\mathbf{v}) d\mathbf{v}. \quad (1)$$

В ней

$$\gamma_{if}(v) + i\delta_{if}(v) = \frac{n_2 v}{c} \int_{r_0}^{\infty} D r_c d r_c \times \\ \times [1 - \exp(-iS_1 - S_{2,i}^{\text{outer}} - S_{2,f}^{\text{outer}*} - S_2^{\text{middle}})], \quad (2)$$

где n_2 — плотность буферного газа; c — скорость света,

$$W(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_0^3} e^{-(v/v_0)^2}, \quad (3)$$

— максвелловская функция распределения молекул по относительным скоростям v ; D , r_c и r_0 определены в [15]. Вид функций прерывания S_1 и S_2 из-

вестен [10, 15], они зависят от скорости v и вычисляются с помощью межмолекулярного потенциала взаимодействия $V(r)$. Функция $\gamma(v_a)$ вычислялась по формуле

$$\gamma(v_a) = \int \gamma(v) f(\mathbf{v}_a/\mathbf{v}) d\mathbf{v} \quad (4)$$

(здесь и далее индексы i, f опущены), где $f(\mathbf{v}_a/\mathbf{v})$ — функция распределения скоростей $\mathbf{v}_a$ поглощающей молекулы относительно скоростей $\mathbf{v}$ взаимодействующих молекул.

В настоящей работе для вычисления $\gamma(v_a)$ использовались два распределения $f(\mathbf{v}_a/\mathbf{v})$. Для $f(\mathbf{v}_a/\mathbf{v}) = W_b(\mathbf{v}_b = \mathbf{v}_a - \mathbf{v})$

$$\gamma(v_a) = \int \gamma(v) W_b(\mathbf{v}_a - \mathbf{v}) d\mathbf{v} = \\ = \frac{2}{v_{b0} \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \gamma(v) \left(\frac{v}{v_a} \right) \text{Sinh} \left[\frac{2vv_a}{v_{b0}^2} \right] \exp \left(-\frac{v^2 + v_a^2}{v_{b0}^2} \right) dv. \quad (5)$$

Функция $\gamma(v)$ из (2) для каждой линии рассчитывалась в 25 точках для $0,1 \leq v/v_s \leq 10$. Далее для $\gamma(v/v_s)$ определялся полином 5-й степени, после чего в виде этого полинома функция $\gamma(v/v_s)$ подставлялась в формулу (5), из которой и вычислялись значения $\gamma(v_a/v_s)$ для $0,1 \leq v_a/v_s \leq 10$. После этого для $\gamma(v_a/v_s)$ снова определялся полином 5-й степени, который и использовался в дальнейших вычислениях.

Знание функций $\gamma(v_a)$ позволяет найти коэффициенты уширения

$$\langle \gamma(v_a) \rangle = \int \gamma(v_a) W_a(\mathbf{v}_a) d\mathbf{v}_a = \\ = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{v_{a0}^3} \int_0^{\infty} \gamma(v_a) v_a^2 \exp \left(-\frac{v_a^2}{v_{a0}^2} \right) dv_a \quad (6)$$

путем усреднения с максвелловской функцией распределения $W_a(\mathbf{v}_a)$ по скоростям v_a поглощающих молекул H_2O .

Значения коэффициентов γ , вычисленные по формулам (1) и (6) для трех рассматриваемых линий, приведены в таблице. Экспериментальные коэффициенты γ из этой таблицы получены для традиционного контура Фойгта в случае уширения линий He, а в случае уширения другими газами — для квадратичного контура Фойгта (SDV), учитывающего зависимость уширения и сдвига от скоростей сталкивающихся молекул [8, 9].

Расчеты γ по формуле (6) в среднем на 3,5% выше расчетов по формуле (1).

Второе распределение $f(\mathbf{v}_a/\mathbf{v})$, с которым по формуле (4) проводились расчеты $\gamma(v_a)$, предложено в [16] и имеет вид

$$f(\mathbf{v}_a/\mathbf{v}) = W \left(\frac{\mathbf{v} - \alpha \mathbf{v}_a}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \right) = \\ = \frac{1}{[\pi(1 - \alpha^2)v_s^2]^{1/2}} \exp \left[-\frac{(\mathbf{v} - \alpha \mathbf{v}_a)^2}{(1 - \alpha^2)v_s^2} \right]. \quad (7)$$

Вычисленные по формулам (1), (6) и экспериментальные [1] коэффициенты уширения γ (в $\text{см}^{-1}/\text{атм}$) для трех линий $[J K_a K_c] \rightarrow [J' K'_a K'_c]$ полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ молекулы H_2O в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$

Линия	$\text{H}_2\text{O}-\text{He}$			$\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$			$\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$			$\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$		
	(1)	(6)	[1]	(1)	(6)	[1]	(1)	(6)	[1]	(1)	(6)	[1]
$[0 0 0] \rightarrow [1 0 1]$	0,0224	0,0238	0,0216	0,0492	0,0502	0,0469	0,0566	0,0580	0,0608	0,0802	0,0834	0,0775
$[4 0 4] \rightarrow [5 0 5]$	0,0186	0,0198	0,0188	0,0363	0,0368	0,0363	0,0425	0,0435	0,0504	0,0654	0,0654	0,0697
$[9 0 9] \rightarrow [10 0 10]$	0,0136	0,0149	0,0121	0,0223	0,0235	0,0198	0,0337	0,0347	0,0311	0,0551	0,0550	0,0527

Это распределение через параметр α учитывает изменение скорости молекулы после столкновения. С распределением (7) $\gamma(v_a)$ определяется как

$$\gamma(v_a) = \frac{2}{\alpha v_p \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \gamma(v) \left(\frac{v}{v_a} \right) \times \times \text{Sinh} \left[\frac{2\alpha v v_a}{v_p^2} \right] \exp \left(-\frac{v^2 + \alpha^2 v_a^2}{v_p^2} \right) dv, \quad (8)$$

где $v_p = v_{b0}/v_s(1 - \alpha^2)^{1/2}$. В проведенных расчетах параметр α фиксировался к значению $\alpha = (m_2/M)^{1/2}$, при этом между скоростями $\mathbf{v}$, $\mathbf{v}_a$, $\mathbf{v}_b$ выполняется соотношение $\mathbf{v} - \alpha \mathbf{v}_a = (1 - \alpha^2)^{1/2} \mathbf{v}_b$ или, что то же самое, $\mathbf{v} - (m_2/M)^{1/2} \mathbf{v}_a = (m_1/M)^{1/2} \mathbf{v}_b$, $M = m_1 + m_2$.

Вычисление контура линий

После расчета функции $\gamma(v_a)$ по формулам (5) или (8) в 31 точке для $-1,5 \leq v - v_0 \leq 1,5 \text{ см}^{-1}$ с интервалом $0,01 \text{ см}^{-1}$ вычислялся контур линии

$$I(v) = \int_0^\infty I_F(v, v_a) W(v_a) dv_a, \quad (9)$$

который представляет собой взвешенную с весом $W(v_a) = 4/(p^{1/2})(v_a^2/v_{a0}^3) \exp[(-v_a/v_{a0})^2]$ сумму фойгтовских контуров

$$I_V(v, v_a) = \text{Re} W(x'(v, v_a), y(v_a)) = = \text{Re} \left\{ \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{-t^2}}{x'(v, v_a) + iy(v_a) - t} dt \right\}, \quad (10)$$

каждый из которых соответствует определенной скорости v_a . В формуле (10):

$$\begin{aligned} x'(v, v_a) &= x(v) - s(v_a), \\ x(v) &= (\ln 2)^{1/2} (v - v_0) / \gamma_D, \\ y(v_a) &= (\ln 2)^{1/2} \gamma(v_a) / \gamma_D, \\ s(v_a) &= (\ln 2)^{1/2} \delta(v_a) / \gamma_D, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\gamma_D = (2 \ln 2 k_B T / m_a c^2)^{1/2} v_0$ — доплеровская полуширина линии. Функция $\delta(v_a)$ на первом этапе не учитывалась, она фиксировалась к нулю.

Вычисленный контур (9) сравнивался со стандартным контуром Фойгта $I_V(v)$, определенным

теми же формулами (10) и (11), в которых функция $\gamma(v_a)$ заменялась на коэффициент γ из формулы (1) (см. таблицу), а коэффициент δ фиксировался к нулю. Отличие контура $I(v)$ (9) от контура Фойгта $I_V(v)$ показывает влияние эффекта ветра, если $\gamma(v_a)$ вычислялась по формуле (5), и влияние изменения скорости при столкновении, если $\gamma(v_a)$ вычислялась по формуле (8). Далее в стандартном контуре Фойгта $I_V(v)$ подбирался новый (оптимальный) параметр γ так, чтобы наилучшим образом описать вычисленный контур (9). Такой подбор осуществлялся и при сравнении контура $I(v)$ (9) с контуром Раутиана—Собельмана

$$I_{RS}(v) = \text{Re} \left[\frac{W'(x'(v), y + z)}{1 - \sqrt{\pi} z W'(x'(v), y + z)} \right], \quad (12)$$

где $z = (\ln 2)^{1/2} \beta / \gamma_D$; β — коэффициент сужения линии, $\text{см}^{-1}/\text{атм}$, а остальные параметры определены формулой (11). При этом в контуре (12) подбирались два параметра γ и β , чтобы достичь наилучшего согласия с контуром (9).

Результаты расчетов

Зависимость эффекта ветра от параметров потенциала

Для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$ в расчетах использованы два потенциала из [14]. Анизотропная часть Потенциала 1 содержит шесть слагаемых при r^{-s} , где $s = 7, 8, 9, 10$ (это дальнедействующая часть потенциала) и шесть слагаемых при r^{-s} , где $s = 13, 14, 15, 16$ (это ближнедействующая часть потенциала). Анизотропная часть Потенциала 2 включает только шесть дальнедействующих вкладов. Оба потенциала с одинаковой точностью восстанавливают коэффициенты уширения для 72 линий из рассматриваемой колебательной полосы [14]. Результаты расчетов контуров $I(v)$ (9) и $I_V(v)$ (с учетом и без учета эффекта ветра) представлены на рис. 1. Влияние эффекта ветра и ближнедействующих вкладов используемого потенциала на вид контура заметно.

Для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ использовались три потенциала из [12]. Глубины $\epsilon/k_B T$ изотропных Потенциалов 1, 2, 3 составляют 75,0, 90,0 и 120,0 К соответственно. Результаты расчетов показаны на рис. 2, из которого видна зависимость контура линии

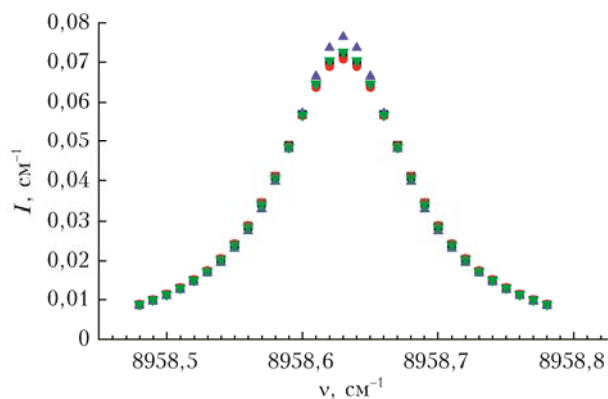


Рис. 1. Контуры линии $[9\ 0\ 9] \rightarrow [1\ 0\ 10]$ в случае ее уширения Xe: традиционный контур Фойгта, вычисленный с Потенциалами 1 (■) и 2 (●); контур $I(\nu)$, вычисленный с учетом эффекта ветра по формуле (9) с использованием Потенциалов 1 (▲) и 2 (▼) (см. цв. рис. 1–6 на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.37-2024/iss.05>)

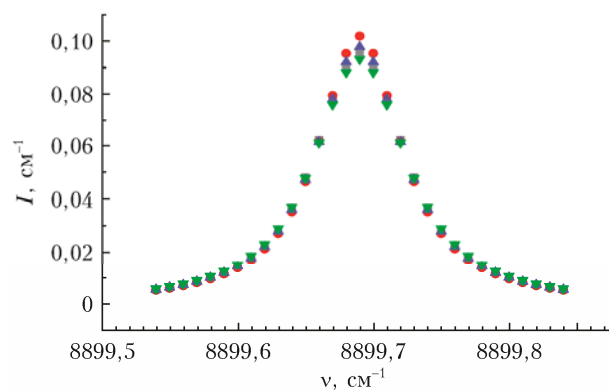


Рис. 2. Контуры линии $[4\ 0\ 4] \rightarrow [5\ 0\ 5]$ в случае ее уширения Ag: традиционный контур Фойгта, вычисленный с Потенциалом 2 (■); контур $I(\nu)$ (9), вычисленный с Потенциалами 1 (●), 2 (▲) и 3 (▼), которые отличаются глубинами потенциальных ям

от изотропной части потенциала. Такая зависимость связана с тем, что мнимая часть матрицы рассеяния (функция прерывания S_1 в формуле (2) определяется разностью изотропного потенциала в разных колебательных состояниях) влияет на вычисляемые параметры линий, в особенности для тяжелых возмущающих атомов. Далее в этой работе результаты соответствуют расчетам с Потенциалом 2 для Ag и Xe.

Зависимость эффекта ветра от массы уширяющего газа

На рис. 3 представлены контуры, вычисленные с учетом (формула (9)) и без учета эффекта ветра для одной линии H_2O , возмущенные различными атомами. Эффект ветра наиболее заметен для линии, возмущенной атомами Kг и Хе. При возмущении линии Не и Ag эффект проявляется слабо.

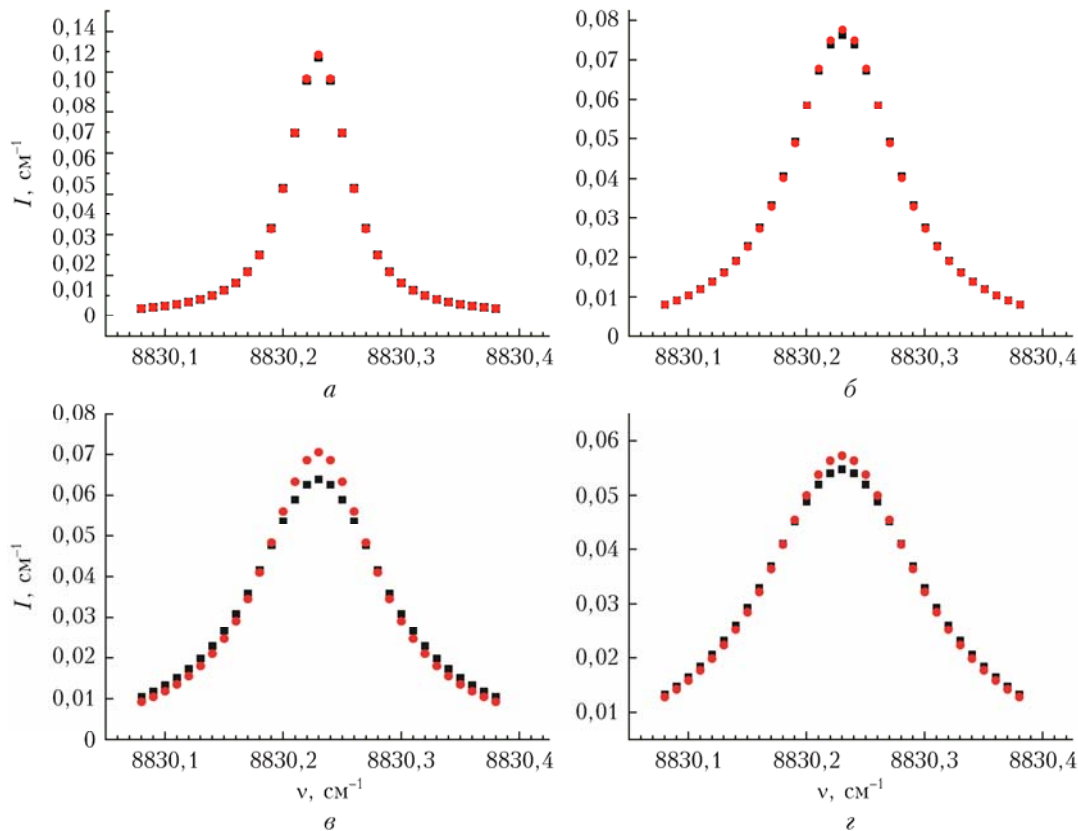


Рис. 3. Контур линии $[0\ 0\ 0] \rightarrow [1\ 0\ 1]$ молекулы H_2O полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ в случае уширения линии Не (а), Ag (б), Kг (в) и Хе (г), вычисленный с учетом (формула (9)) (●) и без учета эффекта ветра (■)

Зависимость эффекта ветра от вращательных квантовых чисел

На рис. 4 и 3, z приведены контуры трех линий H_2O , уширенных Хе, рассчитанных с учетом (формула (9)) и без учета эффекта ветра. Линии

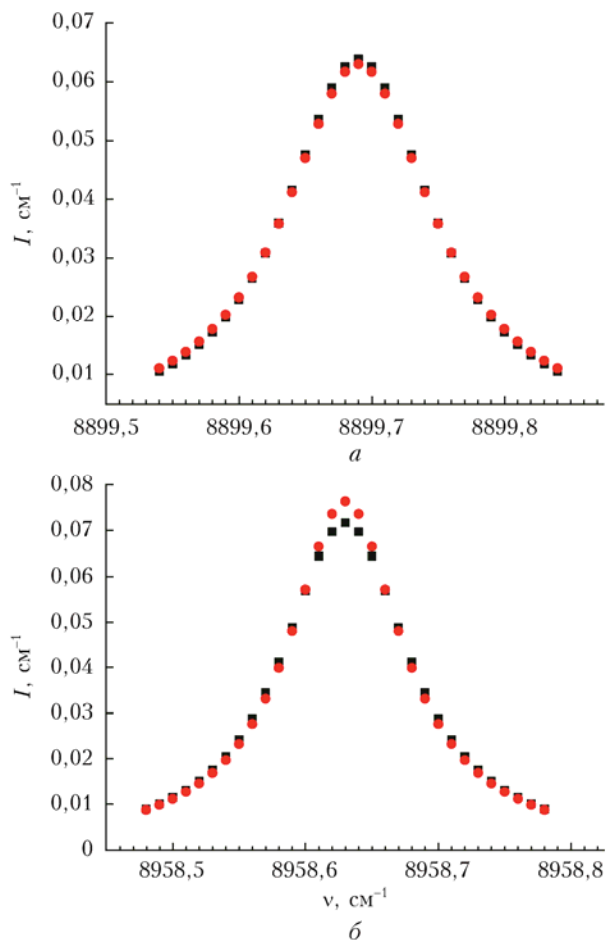


Рис. 4. Эффект ветра для линий $[4 0 4] \rightarrow [5 0 5]$ (а), $[9 0 9] \rightarrow [10 0 10]$ (б) молекулы H_2O полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ в случае уширения линий Хе. Обозначения см. на рис. 3

соответствуют различному значению вращательного квантового числа J начального состояния. Эффект ветра проявляется для всех линий, но есть слабая зависимость от J .

Влияние изменения скорости молекулы H_2O на форму контура линии поглощения молекулы при столкновении с атомами газов

В формуле (9) использовалась функция $\gamma(v_a)$, вычисленная по формуле (8). Она зависит от параметра α из функции распределения $f(\mathbf{v}_a/\mathbf{v})$ (7) [16]. В настоящей работе для всех уширяющих газов расчеты проведены для конкретного значения $\alpha = (m_2/(m_1 + m_2))^{1/2}$. В качестве примера на рис. 5 показано изменение контура линии $[4 0 4] \rightarrow [5 0 5]$ при ее уширении Хе.

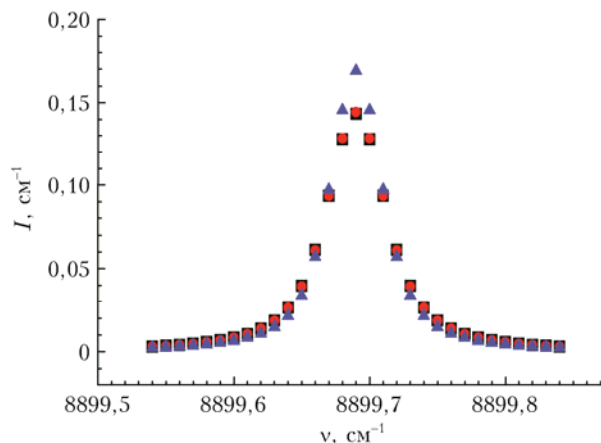


Рис. 5. Контур линии $[4 0 4] \rightarrow [5 0 5]$ полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ молекулы H_2O в случае молекул уширения линий Хе: традиционный контур Фойгта (■); расчет по формуле (9) с учетом функции $\gamma(v_a)$ из (8) (▲); расчет по формуле (9) с учетом функции $\gamma(v_a)$ из (5) (●) (совпадает с традиционным контуром)

Из рис. 5 видно, что учет изменения скорости молекулы H_2O при столкновении Хе с параметром $\alpha = (m_2/(m_1 + m_2))^{1/2} = 0,426$ ведет к сильному изменению контура линии. Такие изменения получены и для других линий поглощения и для всех уширяющих газов Хе, Аг, Кг и Хе.

Анализ вычисленных с учетом эффекта ветра контуров линий

Анализ вычисленных по формуле (9) контуров линий проводился путем подгонки в модельных контурах $I^{\text{mod}}(\nu)$ параметра γ (для контура линии Фойгта $I_F(\nu)$) и параметров γ и β (коэффициент сужения) в контуре линии Раутиана–Собельмана $I_{RS}(\nu)$ (12). Качество подгонки модельного контура к вычисленному определялось величиной

$$rms = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [I(\nu_i) - I^{\text{mod}}(\nu_i)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (13)$$

в которой $I^{\text{mod}}(\nu_i)$ есть модельные контуры, а $N = 31$.

Результаты сводятся к следующему.

В случае уширения рассматриваемых линий атомами Хе эффект ветра незначителен, изменение контура линии (его сужение) вызвано изменением скорости при столкновении, что показано на рис. 5. Оба модельных контура с одинаковой точностью воспроизводят вычисленные по формуле (9) контуры линий. В частности, контур линии $[4 0 4] \rightarrow [5 0 5]$ (обозначенный символом ▲) хорошо ($rms = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$) воспроизводится контуром Фойгта с коэффициентом $\gamma = 0,018 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$. В расчетах по формуле (9) использовалось значение $\gamma = 0,0198 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, т.е. эффект сужения линии, связанный с изменением скорости при столкновении, ведет к уменьшению полуширины линии γ в контуре Фойгта. Такой же результат получен и для других двух линий.

В случае уширения рассматриваемых линий атомами Ar, Kr и Xe получен другой результат. Контуры линий, вычисленные с учетом эффекта ветра и изменения скорости молекулы H_2O при столкновении с атомами, лучше описываются контуром Раутиана–Собельмана (RS), чем контуром Фойгта (V). В среднем отношение $\text{rms}(\text{RS})/\text{rms}(\text{V})$, полученное для оптимальных значений γ и β в контуре Раутиана–Собельмана и γ в контуре Фойгта (дающих наилучшее описание вычисленных контуров линий), приближенно равно 0,2–0,3 для всех линий. Например, для контура линии $[9\ 0\ 9] \rightarrow [10\ 0\ 10]$ на рис. 4, z (символ $\bullet$), уширенной Xe, оптимальные значения $\gamma = 0,046\ \text{см}^{-1}/\text{атм}$, $\beta \approx 0,06\ \text{см}^{-1}/\text{атм}$ дают $\text{rms}(\text{RS}) = 2,3 \cdot 10^{-3}\ \text{см}^{-1}/\text{атм}$, а $\gamma = 0,045\ \text{см}^{-1}/\text{атм}$ приводит к $\text{rms}(\text{V}) = 4,5 \cdot 10^{-3}\ \text{см}^{-1}/\text{атм}$.

Влияние функции $\delta(v_a)$

Экспериментальный сдвиг центров (для $P = 1\ \text{атм}$) изучаемых линий меняется от $0,0018\ \text{см}^{-1}$ для линии $[4\ 0\ 4] \rightarrow [5\ 0\ 5]$ в случае ее сдвига атомами Ne до $-0,05659\ \text{см}^{-1}$ в случае сдвига центра линии $[9\ 0\ 9] \rightarrow [10\ 0\ 10]$ атомами Xe. Сдвиги существенно больше, чем сдвиги линий полосы ν_2 , где они малы и экспериментально не определяются. Учет зависимости вычисляемых контуров линий от функции $\delta(v_a)$ был проведен на примере сдвига центра линии $[9\ 0\ 9] \rightarrow [10\ 0\ 10]$ атомами Xe. Функция $\delta(v_a)$ была вычислена по формуле (5) (с заменой γ на δ), при этом $\delta = -0,0427\ \text{см}^{-1}/\text{атм}$ при усреднении $\delta(v_a)$ по формуле (1) с функцией распределения $W(v)$ и $\delta = -0,0463\ \text{см}^{-1}/\text{атм}$ при усреднении с функцией $W_a(v_a)$. Сравнение контуров этой линии, вычисленных по формуле (9) без учета и с учетом функции $\delta(v_a)$ из (11), показано на рис. 6.

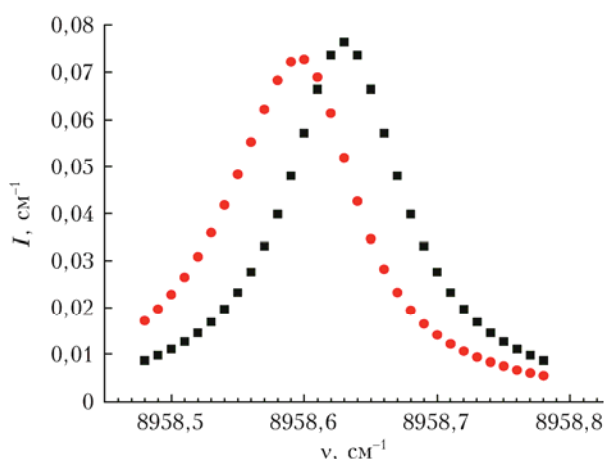


Рис. 6. Контур линии $[9\ 0\ 9] \rightarrow [10\ 0\ 10]$ в случае ее уширения и сдвига Xe, вычисленные без учета (■) и с учетом (●) функции $\delta(v_a)$ из (11)

Из рис. 6 видно, что учет этой функции приводит к сдвигу центра линии и асимметрии контура.

Заключение

В работе исследованы два механизма формирования контура линии поглощения молекулы H_2O при ее взаимодействии с одноатомными газами Ne, Ar, Kr и Xe, а именно: зависимость контура линии от скорости поглощаемой молекулы (эффект ветра) и от изменения скорости молекулы при ее столкновении с указанными атомами. Для исследования выбраны три линии из полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, имеющие различные вращательные квантовые числа $J = 0, 4, 9$ начального состояния (i) в переходе $i \rightarrow f$. Рассчитанные контуры линии сравнивались со стандартным контуром Фойгта и контуром Раутиана–Собельмана. По результатам расчетов можно сделать следующие выводы.

1. Вычисляемый контур линии зависит от массы атомов и параметров используемого потенциала взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$, а также от вращательных квантовых чисел J .

2. В случае взаимодействия H_2O с Ne эффект ветра не существен; изменение скорости молекулы при столкновении с атомами Ne влияет на контур линии и ведет к его сужению. Контур линии, полученный с учетом обоих механизмов, хорошо описывается стандартным контуром Фойгта.

3. В случае взаимодействия H_2O с атомами Ar, Kr и Xe ситуация иная. Эффект ветра и изменение скорости при столкновении ведет к сильному изменению контура линии, который лучше описывается контуром Раутиана–Собельмана, чем стандартным контуром Фойгта.

4. Изотропная часть потенциалов $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$ влияет на контур линии даже без учета функции $\delta(v_a)$ для сдвига линии в формуле (9). Это связано с тем, что функция прерывания S_1 в формуле (2) определяется разностью изотропного потенциала в разных колебательных состояниях молекулы. Эта функция влияет на вычисляемые коэффициенты уширения γ .

5. Учет функции $\delta(v_a)$ для сдвига линии в (10), (11) приводит к сильному сдвигу контура линии и его асимметрии в случае взаимодействия H_2O с атомами Ar, Kr и Xe. Функция $\delta(v_a)$ определяется функцией прерывания S_1 в (2) и зависит в основном от разности поляризуемости молекулы H_2O в разных колебательных состояниях (V_1, V_2, V_3).

Следует отметить, что контуры линий из рассмотренного спектрального диапазона (8600–8990 см^{-1}) в среднем хуже (это видно по величине rms (13)) восстанавливаются стандартным контуром Фойгта или контуром Раутиана–Собельмана, чем контуры линий из диапазона (1860–2120 см^{-1}), рассмотренного в [7]. Это может быть связано с увеличением доплеровской полуширины линий в (10), которая пропорциональна частоте перехода, и значительным увеличением вклада от функции прерывания S_1 в (2).

Результаты из п. 4 и 5 ранее не рассматривались в литературе, они являются новыми и отличаются данную работу от [7], где рассмотрены линии из другого спектрального диапазона (полоса ν_2), для которого функцией S_1 можно пренебречь.

С увеличением спектрального диапазона до больших колебательных квантовых чисел, поляризуемость молекулы H_2O и вклад от S_1 в (2) возрастают, что должно вести к большему сдвигу центров линии и большей асимметрии ее контура. Асимметрия в контурах изучаемых в работе линий не выявлена. Она отмечена в [17, 18] для линий поглощения H_2O из спектрального диапазона 13550–14000 cm^{-1} , возмущенных атомами Ar, O_2 и Xe. В этом диапазоне сдвиги линий по абсолютной величине сравнимы с их уширением. Наиболее сильно асимметрия линий проявляется при столкновениях с атомами Xe.

Список литературы

1. Стариков В.И., Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А., Деичули В.М. Экспериментальный и теоретический анализ уширения линий поглощения H_2O одноатомными газами в широком спектральном диапазоне // Оптика атмосф. и океана. 2023. Т. 36, № 4. С. 262–279; Starikov V.I., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M. Experimental and theoretical analysis of the broadening and shift of H_2O absorption lines by monatomic gases in a wide spectral range // Atmos. Ocean. Opt. 2023. V. 36, N 5. P. 433–453. DOI: 10.1134/S1024856023050160.
2. Раутиан С.Г., Собельман И.И. Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // Успехи физ. наук. 1966. Т. 90. С. 209–236.
3. Galatry L. Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines // Phys. Rev. 1961. V. 122. P. 1218–1223. DOI: 10.1103/PhysRev.122.1218.
4. Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A. Narrowing and broadening parameters of H_2O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr, and nitrogen in the spectral range 1850–2140 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2001. V. 68. P. 273–298.
5. Buldyreva J., Lavrent'eva N.N., Starikov V.I. Collisional Line Broadening and Shifting of Atmospheric Gase. A practical Guide for Line Shape Modeling by Current Semi-classical Approaches. London: Imperial College Press, 2010. 292 p.
6. Kochanov V.P. Analytical approximations for speed-dependent spectral line profiles // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112. P. 2762–2770. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.08.006.
7. Стариков В.И. Расчет влияния эффекта ветра и изменения скорости при столкновении на форму контура линий поглощения молекулы H_2O при уширении одноатомными газами // Опт. и спектроск. 2014. Т. 116, № 2. С. 18–26. DOI: 10.7868/S0030403414010218.
8. Deichuli V.M., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Measurements of air-broadening parameters of water vapour transitions in the 5090–7490 cm^{-1} spectral region // Mol. Phys. 2023. V. 121. P. 15–21. DOI: 10.1080/00268976.2023.2216133.
9. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.-M. Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 129. P. 199–203. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.06.015.
10. Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartmann 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. P. 4256–4267.
11. Petrova T.M., Solodov A.M., Starikov V.I., Solodov A.A. Measurements and calculations of He-broadening and -shifting parameters of the water vapor transitions of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band // Mol. Phys. 2012. V. 110. P. 1493–03. DOI: 10.1080/00268976.2012.663939.
12. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Measurements and calculations of Ar-broadening and -shifting parameters of the water vapor transitions of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 148. P. 116–126. DOI: 10.1016/j.jms.2019.111209.
13. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I. Measurements and calculations of krypton broadening and shifting parameters of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band of H_2O // J. Mol. Spectrosc. 2019. V. 365. P. 111209.
14. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I. Measurements and calculations of xenon broadening and shifting parameters of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band of H_2O // J. Mol. Spectrosc. 2021. V. 382. P. 111546. DOI: 10.1016/j.jms.2021.111546.
15. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semi-classical molecular line broadening calculations // J. Phys. (Paris). 1979. V. 40. P. 923–943. DOI: 10.1051/jphys:019790040010092300.
16. Keilson J., Störer J.E. On Brownian motion, Boltzmann's equation, and the Fokker–Planck equation // Quart. Appl. Math. 1952. V. 10. P. 243–253. DOI: 10.1090/qam/50216.
17. Grossmann B.E., Browell E.V. Water vapor line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720-nm wavelength region // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562–595. DOI: 10.1016/0022-2852(89)90019-2.
18. Grossmann B.E., Browell E.V. Line-shape asymmetry of water vapor absorption lines in the 720-nm wavelength region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1991. V. 45. P. 339–348. DOI: 10.1016/0022-4073(91)90069-3.

V.I. Starikov, T.M. Petrova, A.M. Solodov, A.A. Solodov, V.M. Deichuli. Wind effect in H_2O absorption lines perturbed by He, Ar, Kr, and Xe pressure.

The influence of two factors on the contour of an absorption line of water vapor molecule in a mixture with helium, argon, krypton, and xenon is studied: the dependence of the broadening coefficients γ and shifting coefficient δ on the velocity v_a of the absorbing H_2O molecule (wind effect) and the change in the velocity of H_2O upon collision with these atoms. Three absorption lines of H_2O molecule from $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band with different rotational quantum numbers of the initial quantum state were chosen for the study.