

Определение коэффициентов сдвига центров линий поглощения водяного пара давлением азота и кислорода в видимом диапазоне

В.И. Стариков✉*

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

Поступила в редакцию 04.03.2024;
после доработки 07.05.2024;
принята к печати 04.06.2024

Предложена аналитическая модель $\delta(\text{sur})$ для расчета коэффициентов сдвига δ центров линий молекулы водяного пара давлением азота и кислорода в видимом диапазоне. Она зависит от подгоночных параметров и линейно зависит от коэффициента уширения линии. Модель $\delta(\text{sur})$ восстанавливает 496 коэффициентов δ для линий из диапазона $13550\text{--}22590\text{ см}^{-1}$ со среднеквадратичным отклонением $6,0 \cdot 10^{-3}\text{ см}^{-1}/\text{атм}$ в случае сдвигов центров линий давлением азота и 265 коэффициентов δ для линий из диапазона $13550\text{--}14000\text{ см}^{-1}$ со среднеквадратичным отклонением $2,5 \cdot 10^{-3}\text{ см}^{-1}/\text{атм}$ в случае сдвигов центров линий давлением кислорода. Модель может использоваться для расчетов коэффициентов уширения и сдвига центров линий поглощения молекулы H_2O давлением азота, кислорода и воздуха в видимом диапазоне.

Ключевые слова: молекула водяного пара, сдвиг центров линий, N_2 , O_2 , неполоynomialное представление коэффициентов сдвига; water vapor, nitrogen, oxygen, shifting coefficient, analytical modeling, visible range.

Введение

К настоящему времени получен большой набор экспериментальных данных для коэффициентов уширения (γ) и сдвига центров (δ) колебательно-вращательных (КВ) линий поглощения водяного пара давлением азота и кислорода. Анализ экспериментальных значений коэффициентов γ линий молекулы H_2O из диапазонов $380\text{--}20000\text{ см}^{-1}$ (в случае уширения линий кислородом) и $380\text{--}13950\text{ см}^{-1}$ (в случае уширения линий азотом) приведен в [1]. Там же предложена аналитическая модель $\gamma(\text{sur})$ (sur — поверхность), позволяющая вычислить коэффициенты γ линий любой колебательной полосы $(0, 0, 0) \rightarrow (v_1, v_2, v_3)$ из указанных диапазонов (v_1, v_2, v_3 — колебательные квантовые числа). В [2] были получены экспериментальные данные для линий четырех колебательных полос с верхними колебательными состояниями $(v_1, v_2, v_3) = (3, 0, 1), (2, 2, 1), (2, 0, 2)$ и $(1, 4, 1)$, лежащих в районе 720 нм . При анализе этих данных в [2] найдены эмпирические линейные соотношения, связывающие коэффициенты δ и γ . Для случая взаимодействия H_2O с азотом и кислородом эти соотношения имеют вид

$$\text{Sh}_{\text{N}_2} = 0,336\Gamma_{\text{N}_2} - 0,0448, \quad (1a)$$

$$\text{Sh}_{\text{O}_2} = 0,631\Gamma_{\text{O}_2} - 0,0640. \quad (16)$$

В формулах (1a) и (16) коэффициенты сдвига (Sh) и уширения (Γ) определены в $\text{см}^{-1}/\text{атм}$.

Цели настоящей работы заключаются в том, чтобы: 1) установить связь эмпирических параметров из соотношений (1a), (16) с молекулярными параметрами взаимодействующих молекул; 2) указать границы применимости этих соотношений; 3) предложить аналитическую модель $\delta(\text{sur})$ для коэффициентов δ , с помощью которой можно проводить вычисления этих коэффициентов для различных колебательных полос.

Связь γ и δ в методе АТС

В полуклассическом методе Андерсона–Тсао–Карната (АТС) [3, 4] коэффициенты уширения γ и сдвига δ находятся по формуле

$$\gamma + i\delta = \kappa \sum_{j_2} \rho_{j_2} (\text{Re} \sigma_{j_2} + i \text{Im} \sigma_{j_2}), \quad (2)$$

где $\kappa = nv/c$, n — плотность молекул буферного газа, v — относительная скорость сталкивающихся частиц, c — скорость света; ρ_{j_2} — статистический вес вращательного уровня с квантовым числом j_2

* Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru).

возмущающей молекулы; символы $\text{Re}(\dots)$ и $\text{Im}(\dots)$ обозначают действительную и мнимую части величины σ_{j_2} — оптического сечения рассеяния, определяемого как

$$\sigma_{j_2} = \frac{b_0^2}{2} + \int_{b_0}^{\infty} b db S(b), \quad (3)$$

где b — прицельное расстояние; параметр прерывания b_0 находится из условия

$$\text{Re} S(b_0) + |\text{Im} S(b_0)| = 1, \quad (4)$$

а комплексная функция

$$S(b) = \text{Re} S_2(b) + i[S_1(b) + \text{Im} S_2(b)] \quad (5)$$

представляется вкладами первого

$$S_1(b) = s_{10}/b^5 \quad (6)$$

и второго $S_2(b)$ порядков по межмолекулярному потенциалу в теории возмущений. В формуле (6) (для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$)

$$s_{10} = -(3\pi/8\nabla v)[(\mu_f)^2 - (\mu_i)^2 + 1,5u(\alpha_f - \alpha_i)]\alpha_2, \quad (7)$$

где μ_f , μ_i и α_f , α_i — значения дипольного момента μ и поляризуемости α молекулы H_2O в верхнем (f) и нижнем (i) колебательных состояниях в КВ-переходе ($i \equiv (0, 0, 0) [J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (f) \equiv (v_1, v_2, v_3) [J_f K_{af} K_{cf}]$; α_2 — поляризуемость буферной молекулы; $u = u_1 u_2 / (u_1 + u_2)$, u_1 , u_2 — потенциалы ионизации молекулы H_2O и буферной молекулы.

Для вычисления коэффициентов γ и δ по формуле (2) применяется численный метод с использованием межмолекулярного потенциала взаимодействия, через который определяются функции $S_1(b)$ и $S_2(b)$ в (3). Для установления аналитической формулы, связывающей γ и δ , были приняты следующие приближения.

Приближение 1. Используется понятие «средний вращательный уровень» для возмущающей молекулы [5, 6]. Оно позволяет снять суммирование по j_2 в формуле (2).

Приближение 2. Предполагается, что $\text{Im} S_2(b) \ll S_1(b)$ и величиной $\text{Im} S_2(b)$ в (5) можно пренебречь.

Приближение 3. Учитывается только главный вклад в межмолекулярном потенциале взаимодействия (для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ он описывает диполь-квадрупольное взаимодействие), т.е. $S_2(b) = {}^{1,2}S_2(b) = s_{12}(b)/b^6$. Выражение для функции $s_{12}(b)$ можно найти, например, в [4]. Дальнейшее упрощение $S_2(b)$ связано с тем, что в функции $s_{12}(b)$ прицельное расстояние b фиксируется к b_0 , так что

$$S_2(b) = {}^{1,2}S_2(b) = s_{12}(b_0)/b^6. \quad (8)$$

Приближения 1–3 необходимы для того, чтобы все интегралы по прицельному параметру в (3) вычислялись аналитически. При этом уравнения (2), (4) приводят к системе уравнений

$$\gamma = \kappa[(b_0^2/2 + s_{12}(b_0)/4b_0^4)]; \quad (9a)$$

$$\delta = \kappa s_{10}/(3b_0^3); \quad (9b)$$

$$|s_{10}/b_0^5| + s_{12}(b_0)/b_0^6 = 1. \quad (9b)$$

Исключая из этих уравнений $s_{12}(b_0)$ и b_0 , находим связь между γ и δ в виде

$$\gamma = (3/4)[\delta + \kappa|\kappa s_{10}/(3\delta)|^{2/3}]. \quad (10)$$

Полученная функция $\gamma(\delta)$ является нелинейной. Для ее применения к определенной колебательной полосе необходимо задать величину s_{10} (7). Дипольный момент μ в этом выражении вычисляется по формуле (7) из [7], а поляризуемость α (в $\text{\AA}^3$) — по формуле [8]:

$$\alpha(v_1, v_2, v_3) = 1,4613 + 0,038v_1 + 0,026v_2 + 0,042v_3.$$

Для N_2 использовались $\alpha_2 = 1,74 \text{ \AA}^3$, $u_2 = 15,58 \text{ эВ}$, для O_2 — $\alpha_2 = 1,57 \text{ \AA}^3$, $u_2 = 12,077 \text{ эВ}$ [9].

График функции $\gamma(\delta)$ (10) для колебательной полосы $(0, 0, 0) \rightarrow (3, 0, 1)$ молекулы H_2O , взаимодействующей с молекулой N_2 , показан на рис. 1. Здесь же проведены прямая линия

$$\Gamma_{\text{N}_2} = 2,976 \text{Sh}_{\text{N}_2} + 0,133, \quad (11)$$

которая определяет через соотношение (1a) эмпирическую связь Γ_{N_2} и Sh_{N_2} для этой полосы, а также касательная

$$\gamma - \gamma(\delta_0) = \gamma'(\delta_0)(\delta - \delta_0) \quad (12)$$

к линии $\gamma(\delta)$ (10) в точке $\delta_0 = -0,025 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$. В (12) $\gamma'(\delta_0)$ — производная от $\gamma(\delta)$ (10) по δ в точке δ_0 .

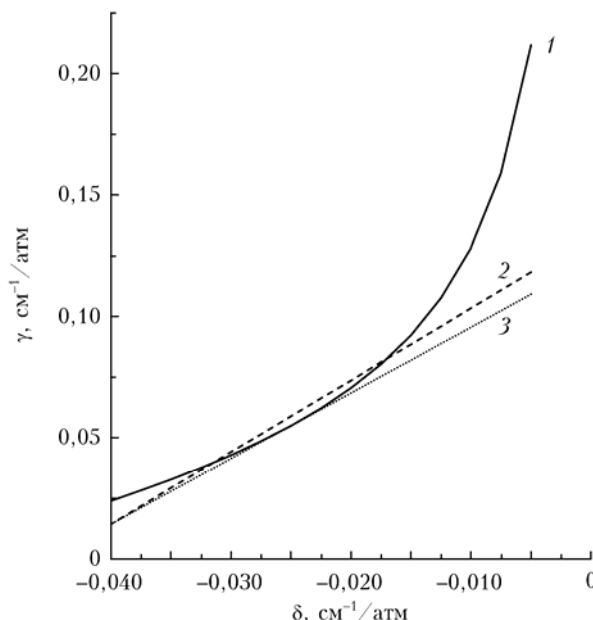


Рис. 1. Графики функций $\gamma(\delta)$ (10) (1), $\Gamma_{\text{N}_2}(\text{Sh}_{\text{N}_2})$ (11) (2) и касательная (12) к графику $\gamma(\delta)$ (10) в точке $\delta_0 = -0,025 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ (3) для колебательной полосы $(0, 0, 0) \rightarrow (3, 0, 1)$ молекулы H_2O , взаимодействующей с молекулой N_2

Согласно рис. 1, значения γ , вычисленные по формулам (10) и (11), близки в интервале $-0,040 \lesssim \delta \lesssim -0,01 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$; для $\delta \gtrsim -0,01 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ наблюдается сильное расхождение в оценке $\gamma(\delta)$ по формулам (10) и (11). При $\delta \rightarrow 0$ формула (10) неприменима. Касательная, проведенная к графику функции $\gamma(\delta)$ (10) в произвольной точке из этого интервала (для рис. 1 выбрана точка $\delta_0 = -0,025 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$), может быть использована для установления линейного соотношения между коэффициентами сдвига и уширения. Такое соотношение справедливо для $|\delta| \geq 0,01 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, соответствующих линиям из видимого диапазона, лежащим (приближенно) выше 13000 см^{-1} . Касательная (12) к графику $\gamma(\delta)$ (10) зависит от колебательных квантовых чисел через величину s_{10} (7).

Аналитическая модель для коэффициентов сдвига

Аналитическая модель для коэффициентов сдвига δ должна учитывать зависимость δ от вращательных и колебательных квантовых чисел молекулы H_2O . Формулы (1а), (16) не решают эту задачу, но на их основе можно предложить модель

$$\delta(\text{sur}) = q_{10}(1 + q_{11}v_1 + q_{12}v_2 + q_{13}v_3) \times \gamma(\text{sur}) + q_{20}(1 + q_{21}v_1 + q_{22}v_2 + q_{23}v_3), \quad (13)$$

в которой $\gamma(\text{sur})$ определяет коэффициенты уширения линий молекулы H_2O , а $q_{10}, \dots, q_{23}$ являются подгоночными параметрами, которые должны быть определены из имеющихся экспериментальных данных для коэффициентов сдвига.

Формула для $\gamma(\text{sur})$ имеет вид

$$\gamma(\text{sur}) = x_1 + x_2 \left\{ 1 / \text{Cosh} [x_3(K_{ai} - x_4)] + 1 / \text{Cosh} [x_3(K_{af} - x_4)] \right\}, \quad (14)$$

где

$$x_2 = (x_{20} + x_{24}|K_{ai} - K_{af}|)(1 + t_1v_1 + t_2v_2 + t_3v_3) / \text{Cosh} [x_{21}(J_i + J_f) + x_{22}(K_{ci} + K_{cf}) +$$

$$+ x_{23}(J_i + J_f)(K_{ci} + K_{cf})] \quad (15)$$

есть функция колебательных (v_1, v_2, v_3) и вращательных J_i, K_{ai}, K_{ci} и J_f, K_{af}, K_{cf} квантовых чисел молекулы H_2O для начального (i) = (0, 0, 0) и конечного (f) = (v_1, v_2, v_3) колебательных состояний в переходе (i) $\rightarrow$ (f). Для $k = 1, 3, 4$

$$x_k = x_{k0} + x_{k1}(J_i + J_f). \quad (16)$$

Параметры $x_{10}, \dots, x_{23}, x_{k0}, x_{k1}$ были экспериментально определены в [1] из 769 (уширение азотом) и 675 (уширение кислородом) значений коэффициента γ . Они приведены во 2-м и 4-м столбцах табл. 1. В настоящей работе к экспериментальным значениям, которые использовались в [1] для определения параметров модели, добавлены экспериментальные значения из [10–15] и из них определены параметры модели $\gamma(\text{sur})$ (14)–(16) (см. 3-й и 5-й столбцы табл. 1). Параметры из этих столбцов получены для линий H_2O из диапазонов 380–22590 см^{-1} и 380–14000 см^{-1} в случае уширения линий давлением N_2 и O_2 соответственно.

В последней строчке табл. 1 приведена величина

$$\chi_{av} = 100\% \sum_{i=1}^N |1 - \gamma_i(\text{calc}) / \gamma_i(\text{exp})| / N, \quad (17)$$

характеризующая точность расчета коэффициентов γ по модели $\gamma(\text{sur})$ для N линий.

Точность расчета коэффициентов δ по модели (13) определяется значением $\chi_{av, \delta}$, которое вычисляется по формуле (17) с заменой символа γ на символ δ , и среднеквадратичным отклонением рассчитанных данных от экспериментальных

$$rms_{\delta} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\delta(\text{calc}) - \delta(\text{exp}))^2 / N}. \quad (18)$$

Общая информация об используемых в настоящей работе экспериментальных данных по коэффициентам сдвига дана в табл. 2.

Таблица 1

Отличные от нуля параметры аналитической модели $\gamma(\text{sur})$, найденные из подгонки выражений (14)–(16) к измеренным ($T = 296 \text{ К}$) коэффициентам уширения линий водяного пара давлением азота и кислорода*

Параметр	Азот		Кислород	
	[1]	Настоящая работа	[1]	Настоящая работа
x_{20}	$0,5436(64) \cdot 10^{-1}$	$0,5347(26) \cdot 10^{-1}$	$0,2814(28) \cdot 10^{-1}$	$0,2927(43) \cdot 10^{-1}$
x_{21}	$-0,6522(545) \cdot 10^{-1}$	$-0,6485(265) \cdot 10^{-1}$	$-0,5573(370) \cdot 10^{-1}$	$-0,5297(579) \cdot 10^{-1}$
x_{22}	0,1211(90)	0,1115(43)	0,1175 (62)	0,1132 (97)
x_{23}	$0,1232(269) \cdot 10^{-2}$	$0,1833(139) \cdot 10^{-2}$	$0,1721(227) \cdot 10^{-2}$	$0,1855(344) \cdot 10^{-2}$
x_{24}	$0,2332(352) \cdot 10^{-2}$	$0,1699(174) \cdot 10^{-2}$	$0,1615(176) \cdot 10^{-2}$	$0,1743(289) \cdot 10^{-2}$
x_{30}	0,2098(60)	0,1989(29)	0,2674(34)	0,2677(50)
t_1	0,0	0,0	0,1006 (47)	$0,8036 (71) \cdot 10^{-1}$
N	757	1860	658	798
$\chi_{av}, \%$	11,6	10,7	7,6	10,2

* Параметры x_{20} и x_{24} определены в $\text{см}^{-1}/\text{атм}$, другие параметры безразмерны.

Таблица 2

Экспериментальные данные ($T = 296$ К) по коэффициентам сдвига центров линий молекулы H_2O давлением азота и кислорода, используемые в настоящей работе*

Спектральный диапазон, см^{-1}	N_{vib}	$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	N	Max (J, K_a)	Источник	χ_{ab}	rms_δ
<i>Азот</i>							
8600–9010	3	111, 060, 130	28	8,4	[16]	37,6	4,5
13550–14000	3	221, 301, 202	59	8,6	[2]	18,3	2,6
11988–12196	1	211	13	7,2	[17]	30,4	4,5
13550–14000	3	301, 221, 202, 103	87	9,6	[18]	20,1	3,1
16600–17060	7	142, 241, 321, 340, 401, 420, 500	243	9,6	[14]	46,8	5,0
19600–19920	3	092, 501, 600	60	7,5	[19]	22,2	10,8
22330–22590	4	115, 361, 601, 700	36	7,3	[15]	68,3	9,9
Всего	21		496			36,9	5,9
<i>Кислород</i>							
8600–9010	3	111, 060, 130	28	8,4	[16]	10,1	2,1
13550–14000		301, 221, 202, 320	118	9,6	[2]	8,3	2,6
13550–14000	4	301, 221, 202, 103	119	8,6	[18]	8,0	2,6
Всего		8	265			8,3	2,7

* rms_δ определена в $10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, остальные обозначения те же, что и в табл. 1; Max (J, K_a) – максимальные значения J_i, K_{ai} .

Перед тем, как решать задачу по определению параметров модели $\delta(\text{sur})$ (13) из экспериментальных коэффициентов сдвига $\delta(\text{exp})$, необходимо оценить совместность используемых данных для $\delta(\text{exp})$.

Анализ совместности экспериментальных данных

Анализ проведен путем прямого сравнения коэффициентов $\delta(\text{exp})$ для одних и тех же линий в работах [a] и [b] и определения колебательной зависимости этих коэффициентов. Для этого вычислялись такие статистические характеристики, как

$$R_{ab} = \delta[a]/\delta[b] \quad (19)$$

и средний разброс данных из работ [a] и [b] для N линий

$$\chi_{ab} = 100\% \cdot \sum_{i=1}^N |1 - \delta_i[b]/\delta_i[a]|/N. \quad (20)$$

В анализе колебательной зависимости коэффициента δ сравнивались его значения для линий, имеющих одинаковые наборы вращательных квантовых чисел ($J_i, K_{ai}, K_{ci}, J_f, K_{af}, K_{cf}$), но разные наборы колебательных квантовых чисел (ν_1, ν_2, ν_3) для конечного колебательного состояния.

Сдвиги центров линий давлением азота

Величины R_{ab} и χ_{ab} вычислялись для экспериментальных данных из [2] и [18], полученных для диапазона 13550–14000 см^{-1} . Для 22 линий из этого диапазона R_{ab} меняется от 0,51 до 1,73, т.е. различие в $\delta(\text{exp})$ может быть более 70%. Величина χ_{ab} , определяющая средний разброс данных из [2] и [18], составляет 22,3%.

На рис. 2 показана колебательная зависимость сдвига центров линий трех переходов давлением азота. Видно, что зависимость коэффициента $\delta(\text{exp})$ от колебательных квантовых чисел, в данном примере – от квантового числа ν_1 , не для всех линий монотонная. Монотонность нарушается при переходе от диапазона 13665–19847 см^{-1} к вышерасположенным диапазонам.

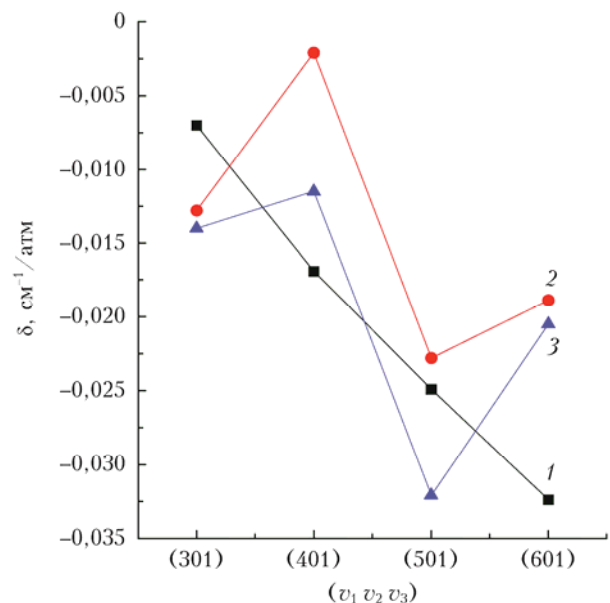


Рис. 2. Экспериментальные сдвиги центров линий H_2O азотом для переходов $[110] \rightarrow [211]$ (1), $[221] \rightarrow [220]$ (2) и $[432] \rightarrow [431]$ (3) в различных колебательных полосах. Для конечного колебательного состояния (3, 0, 1) данные взяты из [18], для (4, 0, 1), (5, 0, 1) и (6, 0, 1) – из [14, 15, 19]

В колебательных полосах $(0, 0, 0) \rightarrow (5, 0, 0)$, $(6, 0, 0)$, $(7, 0, 0)$ с возбуждением квантового числа ν_1 значения $\delta(\text{exp})$ [14, 15, 19] тоже могут меняться не монотонно.

Для линий из ближнего инфракрасного диапазона при возбуждении квантовых чисел v_1 и v_3 значения $\delta(\text{exp})$ по абсолютной величине монотонно возрастают.

Для линий 2 и 3 на рис. 2 с конечным колебательным состоянием (6, 0, 1) значения $\delta(\text{exp})$ противоречат этому правилу. Поэтому следует ожидать, что при использовании модели $\delta(\text{sur})$ (13) или полуклассических методов расчета для ряда линий из диапазона 19600–22590 cm^{-1} будут получены большие расхождения с экспериментальными данными из [15, 19]. Исходя из величин χ_{ab} , R_{ab} и данных по колебательной зависимости $\delta(\text{exp})$, коэффициенты $\delta(\text{exp})$ согласуются на уровне 20%.

Сдвиги центров линий давлением кислорода

Прямое сравнение коэффициентов сдвига одних и тех же линий из диапазона выше 10000 cm^{-1} давлением кислорода не проводилось из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных. Все значения из табл. 2 были включены в задачу по определению параметров модели $\delta(\text{sur})$. Подобранный анализ был проведен и для оценки совместности экспериментальных коэффициентов уширения $\gamma(\text{exp})$. Данные совместны на уровне 10% как в случае уширения азотом, так и кислородом.

Таким образом, точность расчетов коэффициентов сдвига δ по модели $\delta(\text{sur})$ (13) (по χ_{av}) в случае сдвига центров линий азотом не может быть меньше 20% для тех полос, для которых использованы сильно различающиеся экспериментальные данные, например из [2] и [18].

Результаты решения обратной задачи

Параметры аналитической модели $\delta(\text{sur})$ (13) приведены в табл. 3, а значения $\chi_{av, \delta}$ и rms_δ — в соответствующих столбцах табл. 2.

Таблица 3

Отличные от нуля параметры аналитической модели $\delta(\text{sur})$, найденные из подгонки выражения (13) к измеренным ($T = 296 \text{ K}$) коэффициентам сдвига центров линий водяного пара давлением азота и кислорода для данных из табл. 2*

Параметр	Сдвиг азотом	Сдвиг кислородом
q_{10}	0,3918(219)	0,3027(159)
q_{20}	$-0,3105(164) \cdot 10^{-1}$	$-0,2387(105) \cdot 10^{-1}$
q_{21}	0,1478(164)	0,2285(172)
q_{22}	$0,3768(909) \cdot 10^{-1}$	0,0
q_{23}	0,1349(255)	0,1926(255)

* Параметр q_{20} определен в $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$, остальные параметры безразмерны. Параметры модели $\gamma(\text{sur})$ в формуле (13) взяты из 3-го и 5-го столбцов табл. 1.

Величина rms_δ из табл. 2 для данных из [16] показывает, что приближение линейной зависимости γ от δ справедливо и для ближнего инфракрас-

ного диапазона 8600–9010 cm^{-1} . Для 496 коэффициентов сдвига линий H_2O из диапазона 13550–22590 cm^{-1} давлением азота $\chi_{av\delta} = 36,5\%$, $\text{rms}_\delta = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{атм}$. Для 237 линий из диапазона 13550–14000 cm^{-1} в случае сдвига линий давлением кислорода $\chi_{av\delta} = 7,6\%$, $\text{rms}_\delta = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{атм}$. Таким образом, сдвиги линий давлением кислорода восстанавливаются моделью $\delta(\text{sur})$ с очень высокой точностью. В случае сдвигов центров линий давлением азота хуже всего восстанавливаются данные, полученные для диапазонов 19560–19920 и 22330–22590 cm^{-1} . Это связано с немонотонной зависимостью ряда экспериментальных коэффициентов сдвига в этих диапазонах от колебательных квантовых чисел (см. рис. 2). Для некоторых линий $\delta(\text{exp}) > -0,01 \text{ cm}^{-1}/\text{атм}$. Это значение определяет границу применимости модели $\delta(\text{sur})$ (13). Например, для линии $[212] \rightarrow [111]$ полосы $6v_1 + v_3$ $\delta(\text{exp}) = -0,0019$ [15], и это приводит к большим значениям $\chi_{av, \delta}$ и rms_δ в табл. 2.

Асимптотическое поведение коэффициентов сдвига и сравнение с полуклассическим методом расчета

Асимптотическое поведение коэффициентов сдвига

Асимптотическое ($J \rightarrow \infty$, $K_a \rightarrow J$) поведение вычисленных по модели $\delta(\text{sur})$ (13) коэффициентов сдвига определяется асимптотическим поведением функции $\gamma(\text{sur})$ в формуле (13). При $J \rightarrow \infty$ или $K_a \rightarrow J$ $\gamma(\text{sur}) \rightarrow 0$, следовательно, в асимптотике больших вращательных квантовых чисел $\delta(\text{sur}) \rightarrow q_{20}(1 + q_{21}v_1 + q_{22}v_2 + q_{23}v_3)$. На рис. 3 и 4 показаны зависимости коэффициентов δ от вращательного квантового числа J при фиксированном K_a и от K_a при фиксированном J для двух вращательных ветвей.

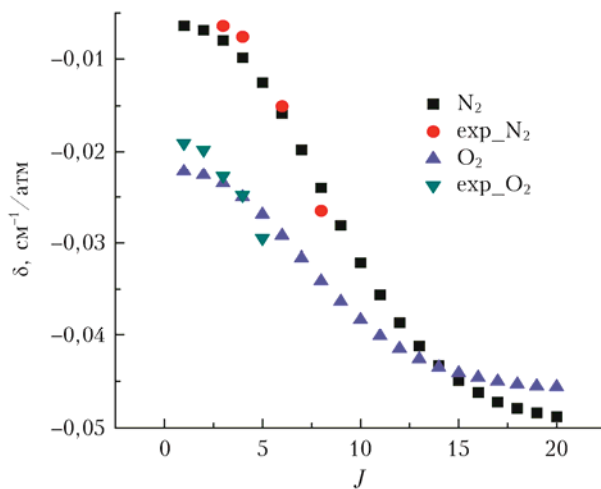


Рис. 3. Экспериментальные [2] и вычисленные по модели $\delta(\text{sur})$ коэффициенты сдвига центров линий вращательной ветви $[J \ 0 \ J] \rightarrow [J - 1 \ 0 \ J - 1]$ полосы $3v_1 + v_3$ молекулы H_2O давлением азота и кислорода

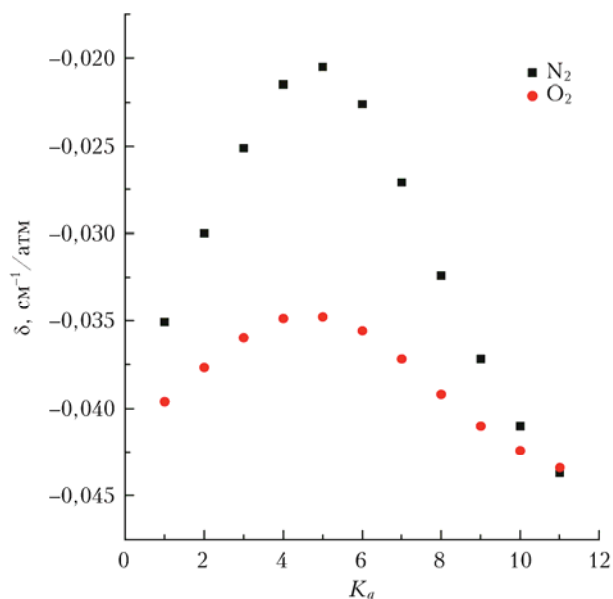


Рис. 4. Вычисленные по модели $\delta(\text{sur})$ коэффициенты сдвига центров линий вращательной ветви $[J = 11 \ K_a \ K_c = 12 - K_a] \rightarrow [J = 10 \ K_a - 1 \ K_c = 11 - K_a]$ полосы $2\nu_1 + 2\nu_3$ молекулы H_2O давлением азота и кислорода

Сравнение с полуклассическим методом расчета

Значения $\text{rms}_\delta \leq 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ из табл. 2, полученные с моделью $\delta(\text{sur})$ для линий из диапазона $13550\text{--}17060 \text{ см}^{-1}$, сравнимы со значениями rms_δ , полученными в [20] в расчетах коэффициентов δ по полуклассическому методу АТС для линий колебательных полос, лежащих ниже 14000 см^{-1} .

На рис. 5 приведены коэффициенты сдвига линий полосы $2\nu_1 + 2\nu_3$ молекулы H_2O давлением

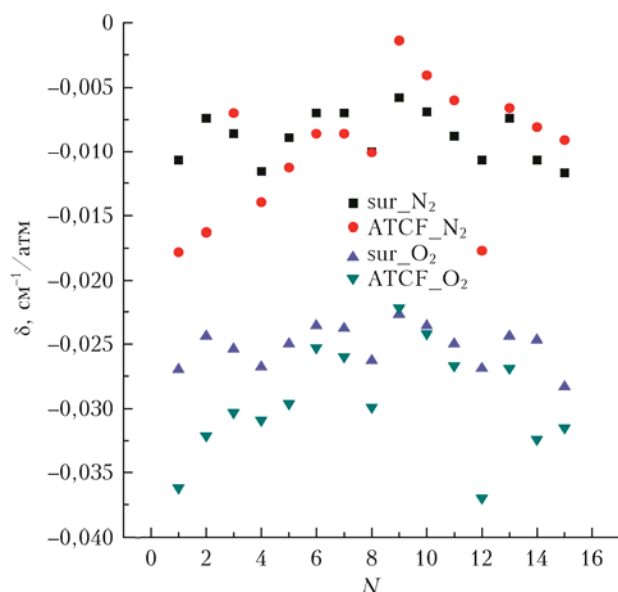


Рис. 5. Коэффициентов сдвига центров линий давлением азота и кислорода, вычисленные по модели $\delta(\text{sur})$ и полуклассическим методом АТС [18] для полосы $2\nu_1 + 2\nu_3$.

Нумерация линий соответствует табл. 6 из [18]

азота и кислорода, вычисленные по модели $\delta(\text{sur})$ и полуклассическим методом Андерсона—Тсао—Карната—Фроста (АТСФ) [18]. Все полученные методом АТСФ сдвиги взяты из табл. 6 [18]. Видно, что для некоторых линий есть существенное (более чем на 30%) различие в рассчитанных коэффициентах. Усредненное по 15 линиям отношение $\langle \delta(\text{АТСФ})/\delta(\text{sur}) \rangle = 1,08$ и $1,16$ в случае сдвига линий азотом и кислородом соответственно.

Сравнение расчетов коэффициентов δ по модели $\delta(\text{sur})$ с экспериментом для приведенных на рис. 5 линий дает $\text{rms}_\delta = 2,9 \cdot 10^{-3}$ (сдвиги линий азотом) и $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ (сдвиги линий кислородом). Для расчетов АТСФ [18] $\text{rms}_\delta = 4,0 \cdot 10^{-3}$ (азот) и $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ (кислород).

В табл. 4 приведен пример расчета коэффициентов δ по модели $\delta(\text{sur})$ и полуклассическому методу [15] для трех линий, для которых расхождение расчетов по $\delta(\text{sur})$ и эксперимента [15] наибольшее. Видно, что расчеты по модели $\delta(\text{sur})$ близки к расчетам из [15].

Таблица 4

Экспериментальные [15] и вычисленные коэффициенты сдвига ($\text{см}^{-1}/\text{атм}$) центров трех линий поглощения молекулы H_2O давлением азота из полосы $6\nu_1 + \nu_3$

ν , см^{-1}	$J_f \ K_{af} \ K_{cf}$	$J_i \ K_{ai} \ K_{ci}$	Эксперимент	$\delta(\text{sur})$	Расчет [15]
22480,7720	1 1 1	2 1 2	-0,0019	-0,020	-0,0176
22532,0169	2 1 1	2 1 2	-0,0078	-0,014	-0,0164
22581,7690	3 0 3	2 0 2	-0,0092	-0,013	-0,0151

Наибольшие значения $\text{rms}_\delta \sim 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ получены для колебательных полос из диапазонов $19560\text{--}19920$ и $22330\text{--}22590 \text{ см}^{-1}$ в случае сдвига центров линий давлением азота. Это, как сказано выше, может быть связано с немонотонным поведением экспериментальных [15, 19] коэффициентов сдвига линий из этих диапазонов (см. рис. 2).

Заключение

В работе проверено линейное соотношение между коэффициентами уширения и сдвига центров линий молекулы H_2O давлением азота и кислорода. С учетом ряда приближений в методе АТС установлено, что такое соотношение справедливо для коэффициентов сдвига $\delta \lesssim -0,01 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, характерных для линий видимого диапазона.

Анализ экспериментальных коэффициентов сдвига $\delta(\text{exp})$ показал, что средний разброс $\delta(\text{exp})$ больше 20% для сдвигов центров линий давлением азота. Выявлено, что для ряда линий из спектральных диапазонов $19600\text{--}19920$ и $22330\text{--}22590 \text{ см}^{-1}$ не соблюдается монотонная зависимость $\gamma(\text{exp})$ и $\delta(\text{exp})$ от колебательных квантовых чисел.

Основной результат работы заключается в табл. 3, где приведены параметры аналитической модели $\delta(\text{sur})$ (13), которая введена впервые. Модель $\delta(\text{sur})$ восстанавливает 496 коэффициентов δ линий из диапазона $13550\text{--}22590 \text{ см}^{-1}$ со среднеквадратичным отклонением $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$

в случае сдвигов центров линий давлением азота и 265 коэффициентов δ линий из диапазона 13550–14000 см^{-1} со среднеквадратичным отклонением $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ в случае сдвигов центров линий давлением кислорода.

Параметры, характеризующие зависимость коэффициентов сдвига от квантовых чисел v_1 и v_2 , хорошо статистически определяемы; зависимость от v_2 плохо определяема для сдвигов центров линий кислородом.

Модель $\delta(\text{sur})$ должна использоваться одновременно с моделью $\gamma(\text{sur})$ (14)–(16). Эти модели с параметрами из табл. 1, 3 могут быть рекомендованы для расчета коэффициентов уширения γ для линий с $J_i \leq 20$, $K_{ai} \leq 15$ [1] любой колебательной полосы из рассмотренных диапазонов в случае их уширения азотом или кислородом и коэффициентов сдвигов центров для тех линий из этих диапазонов, для которых рассчитанные по формуле (13) значения $\delta \approx -0,01 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$.

Список литературы

1. Стариков В.И. Анализ и аналитическое представление коэффициентов уширения линий водяного пара давлением воздуха, азота, кислорода и углекислого газа для спектрального диапазона 380–26000 см^{-1} // Опт. и спектроскоп. 2022. Т. 130. С. 1316–1326. DOI: 10.21883/000000000000.
2. 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.
3. Tsao C.J., Curnutte B. Line-widths of pressure-broadened spectral lines // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1962. V. 2, N 1. P. 41–91.
4. Leavitt R.P. Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry: An irreducible tensor approach // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5432–5450.
5. Bauer A., Godon M., Keddar M., Hartmann J.M., Bonamy J., Robert D. Temperature and perturber dependences of water vapor 380 GHz line-broadening // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1987. V. 37. P. 531–539.
6. Delaye C., Hartmann J.-M., Taine J. Calculated tabulations of H₂O line broadening by H₂O, N₂, O₂, and CO₂ at high temperature // Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 5080–5087.
7. Shostak S.L., Muentner J.S. The dipole moment of water. II. Analysis of the vibrational dependence of the dipole moment in terms of a dipole moment function // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5883–5890. DOI: 10.1063/1.460472.
8. Starikov V.I., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Dudaryonok A.S. Study of the H₂O dipole moment and polarizability vibrational dependence by the analysis of rovibrational line shifts // Spectroch. Acta. Part A. 2019. V. 210. P. 275–280. DOI: 10.1016/j.saa.2018.11.032.
9. Радцик А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
10. Hoshina H., Seta T., Iwamoto T., Hosako I., Otani C., Kasai Y. Precise measurement of pressure broadening parameters for water vapor with a terahertz time-domain spectrometer // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008. V. 109. P. 2303–2314. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2008.03.005.
11. Eng R.S., Mant A.W. Tunable diode laser measurement of water vapor line parameters in the 10- to 15- μm spectral region // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74. P. 388–399.
12. Hartmann J.M., Taine J., Bonamy J., Labani B., Robert D. Collisional broadening of rotation-vibration lines of asymmetric – top molecules. II. H₂O diode laser measurements in the 400–900 K range; calculations in the 300–2000 K range // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 144–155.
13. Mucha J.A. Tunable diode laser measurements of water vapor line parameters in the 6- μm spectral region // Appl. Spectrosc. 1982. V. 36. P. 141–147.
14. Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Vasilchenko S.S., Lavrentieva N.N., Dudaryonok A.S., Scherbakov A.P. Study of H₂O line broadening and shifting by N₂ pressure in the 16.600–17.060 см^{-1} region using FT-spectrometer with LED source // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 219. P. 213–223. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.08.014.
15. Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N. Measurements and theoretical estimation of N₂-broadening and -shifting coefficients of the water vapor spectral lines in the 22.330–22.590 см^{-1} region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. V. 272. P. 107763. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107763.
16. Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А. Измерения коэффициентов уширения и сдвига центров линий поглощения воды в области 8650–9020 см^{-1} давлением атмосферных газов // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 7. С. 543–548; Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. Measurements of water vapor line shifts in the 8650–9020 см^{-1} region caused by pressure of atmospheric gases // Atmos. Ocean. Opt. 2010. V. 23, N 6. P. 455–461.
17. Bandyopadhyay A., Ray B., Ghosh P.N., Niles D.L., Gamache R.R. Diode laser spectroscopic measurements and theoretical calculations of line parameters of nitrogen-broadened water vapor overtone transitions in the 818–834 nm wavelength region // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 242. P. 10–16. DOI: 10.1016/j.jms.2006.12.008.
18. Гроссман Б.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д., Капитанов В.А., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Силица Л.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Исследование сдвигов линий поглощения H₂O в видимой области спектра давлением воздуха // Оптика атмосф. и океана. 1990. Т. 3, № 7. С. 675–689.
19. Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Lavrentieva N.N., Dudaryonok A.S. Measurements of N₂-broadening and -shifting parameters of the water vapor spectral lines in the 19,560–19,920 см^{-1} region using FT-spectrometer with LED source // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 234. P. 47–54. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.06.003.

V.I. Starikov. Estimation of nitrogen and oxygen shift coefficients of water vapor in the visible region.

An analytical model $\delta(\text{sur})$ is suggested for nitrogen and oxygen shift coefficients of water vapor in the visible region. The model $\delta(\text{sur})$ linearly depends on the broadening coefficient of a given line and fitted parameters. The analysis of the available experimental data on δ coefficients for the near infrared and visible regions is performed. The model $\delta(\text{sur})$ retrieves 486 nitrogen shift coefficients for lines from the range 13550–22590 см^{-1} with a mean square deviation of $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ and oxygen shift coefficient for lines from the range 13550–14000 см^{-1} with a mean square deviation of $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$.