

## $v_2$ -зависимость вращательных вкладов в эффективный дипольный момент молекулы $H_2O$ и их влияние на уширение и сдвиг линий давлением буферных газов

© В.И. Стариков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск, Россия

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

e-mail: vstarikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2018 г.

В окончательной редакции 17.04.2019 г.

Принята к публикации 23.04.2019 г.

В численных расчетах определена зависимость вращательных вкладов в эффективный дипольный момент молекулы  $H_2O$  от колебательного квантового числа  $v_2$ , которое соответствует изгибному колебанию большой амплитуды. В расчетах использовались различные представления для поверхности дипольного момента молекулы  $H_2O$  и различные потенциальные функции, определяющие набор колебательных состояний  $E(v_2)$ . Проанализировано влияние вычисленных вкладов на уширение и сдвиг линий  $H_2O$ , обусловленное давлением аргона, криптона, водорода и гелия. Показано, что такое влияние существенно на сдвиг вращательных линий и на сдвиг линий из колебательных полос, для которых разность во вращательных квантовых числах  $K_a$  из верхнего и нижнего состояний в переходе больше или равна трем.

**Ключевые слова:** молекула воды, дипольный момент, уширение и сдвиг спектральных линий

DOI: 10.21883/OS.2019.08.48029.342-18

### Введение

Изгибное колебание  $v_2$  в молекуле  $H_2O$  (изменение угла  $\theta = \text{НОН}$ ) является колебанием большой амплитуды и существенно отличается от валентных колебаний  $v_1$  и  $v_3$ , связанных с изменением длин связей ОН. Отличие связано с тем, что сечение потенциала молекулы вдоль координаты  $\theta$  имеет низкий (порядка  $10000 \text{ cm}^{-1}$ ) барьер  $H$  к линейной конфигурации. Частота нормальных колебаний  $\omega_2$  для изгибной моды  $1648.5 \text{ cm}^{-1}$  [1], так что до барьера  $H$  к линейной конфигурации укладывается 7 или 8 (в зависимости от используемого в расчете потенциала) колебательных уровней энергий. С увеличением квантового числа  $n = v_2$  резко изменяется вращательная структура уровней энергий в колебательном состоянии  $E(v_2)$ , что проявляется в сильной зависимости ряда вращательных и центробежных постоянных из эффективного центробежного гамильтониана молекулы [2] от  $n$ .

Знание вращательных поправок в эффективный дипольный момент молекулы необходимо в различных приложениях, например при расчетах интенсивностей линий поглощения. Другим, мало изученным приложением является расчет коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения молекулы  $H_2O$  с учетом вращательной зависимости физических параметров молекулы, таких как дипольный ( $\mu$ ), квадрупольный ( $Q$ ) и т.д. моменты молекулы. В теорию уширения и сдвига спектральных линий молекул давлением буферного

газа входят матричные элементы от операторов этих величин в базисе колебательно-вращательных волновых функций  $\psi$  [3], например  $\langle \psi | \mu | \psi' \rangle$ . Для молекулы  $H_2O$ , как правило, применяют эффективные колебательно-вращательные волновые функции  $\psi^{\text{ef}}$ , полученные с использованием эффективного центробежного гамильтониана молекулы [2], так что вместо  $\langle \psi | \mu | \psi' \rangle$  необходимо использовать  $\langle \psi^{\text{ef}} | \mu^{\text{ef}} | \psi^{\text{ef}} \rangle$ . Эффективный дипольный момент  $\mu^{\text{ef}}$  получают с помощью теории возмущений [4,5]. Для выделенного колебательного состояния  $v = (v_1, n = v_2, v_3)$  ( $v_1, v_2, v_3$  — колебательные квантовые числа) молекулы  $H_2O$  компонента  $\alpha$  эффективного дипольного момента (относительно молекулярной системы координат) может быть записана в виде [6]

$$\begin{aligned} \alpha \tilde{M}^v(n) = & v \tilde{\mu}_\alpha^e(n) + \sum_{\beta, \gamma}^{\alpha, \beta \gamma} \tilde{M}_2^v(n) J_\beta J_\gamma \\ & + \sum_{\beta, \gamma, \delta \epsilon}^{\alpha} \mu_{\beta \gamma \delta \epsilon}(n) J_\beta J_\gamma J_\delta J_\epsilon + \dots \quad (1) \end{aligned}$$

Здесь  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon = x, y, z$ ;  $J_\beta, \dots$  — компоненты оператора углового момента  $\mathbf{J}$ ,  $v \tilde{\mu}_\alpha^e(n)$ ,  $\alpha, \beta \gamma \tilde{M}_2^v(n)$ ,  $\alpha \mu_{\beta \gamma \delta \epsilon}(n)$  — зависящие от  $n$  параметры. Если молекула  $H_2O$  лежит в плоскости  $Oxz$  и осью симметрии является ось  $Ox$ , то компонента  $\alpha = x$  определяет эффективный дипольный момент молекулы. В работе [6] параметры из (1) получены для квантовых чисел  $n = 0, 1, 2, 3$ .

В последнее время стало возможным регистрация линий поглощения водяного пара в полосах  $4\nu_2, 5\nu_2, 6\nu_2$

и определение параметров этих линий (полуширина  $\gamma$ , сдвиг  $\delta$ ) в присутствии посторонних газов, таких как аргон, гелий, водород [7]. В связи с этим возникает необходимость расчета вращательных поправок в эффективный дипольный момент  $H_2O$  для  $n > 3$  и оценки влияния этих поправок на вычисляемые коэффициенты уширения  $\gamma$  и сдвига  $\delta$ . Это и является целью настоящей работы.

### Метод расчета параметров для эффективного дипольного момента

Метод расчета параметров  ${}^v\tilde{\mu}_\alpha^e(n)$ ,  ${}^{\alpha,\beta\gamma}\tilde{M}_2^v(x)$  и  ${}^\alpha\mu_{\beta\gamma\delta\epsilon}(n)$  для эффективного дипольного момента (1) изложен в [6]. Он отличается от метода расчета параметров эффективного дипольного момента для полужестких молекул [4,5] двумя деталями.

1. Изгибное колебание в молекуле  $H_2O$  рассматривается как колебание большой амплитуды, поэтому для молекулярно-фиксированных компонент дипольного момента  $\mu_\alpha$  используется разложение в ряд

$$\mu(\rho, q) = \mu_\alpha^e(\rho) + \sum_k \mu_\alpha^k(\rho)q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \mu_\alpha^{kl}(\rho)q_kq_l + \dots \quad (2)$$

только по координатам  $q_k$ , соответствующим колебаниям малой амплитуды. В (2)  $k, l = 1, 3$ , а  $\rho = \pi - \theta$  — координата колебания большой амплитуды. Для функций  $\mu_x^e(\rho)$  и  $\mu_a^k(\rho)$  в работе использовались представления

$$\mu_x^\sigma(\rho) = a_1 \sin(\rho/2) + a_2 \sin^2(\rho/2) + a_3 \sin^3(\rho/2),$$

$$\mu_z^3(\rho) = b_1 \cos(\rho/2) + b_2 \cos^2(\rho/2) + b_3 \cos^3(\rho/2). \quad (3)$$

Параметры  $a$  и  $b$  для  $\mu_x^e(\rho)$ ,  $\mu_x^1(\rho)$ ,  $\mu_z^3(\rho)$  ( $\sigma = e, 1$ ) приведены в [8,9].

Помимо этого для  $\mu_x^e(\rho)$  использовалась функция

$$\mu_x^e(\rho) = \sin(\rho) \sum_{i=0}^8 q_0^{(i)} (\cos \rho_e - \cos \rho)^i \quad (4)$$

из [10], в которой  $\rho_e$  — равновесное значение переменной  $\rho$ . Параметры  $q_0^{(i)}$  из (4) получены в [10] из анализа *ab initio* поверхности дипольного момента молекулы  $H_2O$  из [11]. Функции  $\mu_x^e(\rho)$  из формул (3) и (4) показаны на рис. 1.

2. Для вычисления матричных элементов (от различных функций), появляющихся в теории возмущений, использовались волновые функции  $\psi_n(\rho)$ , получаемые численным интегрированием уравнения Шредингера

$$H_0^{\text{bend}} \psi_n(\rho) = E_n \psi_n(\rho) \quad (5)$$

с гамильтонианом [12]

$$H_0^{\text{bend}} = -B_\rho(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{\partial B_\rho(\rho)}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + V_0(\rho). \quad (6)$$

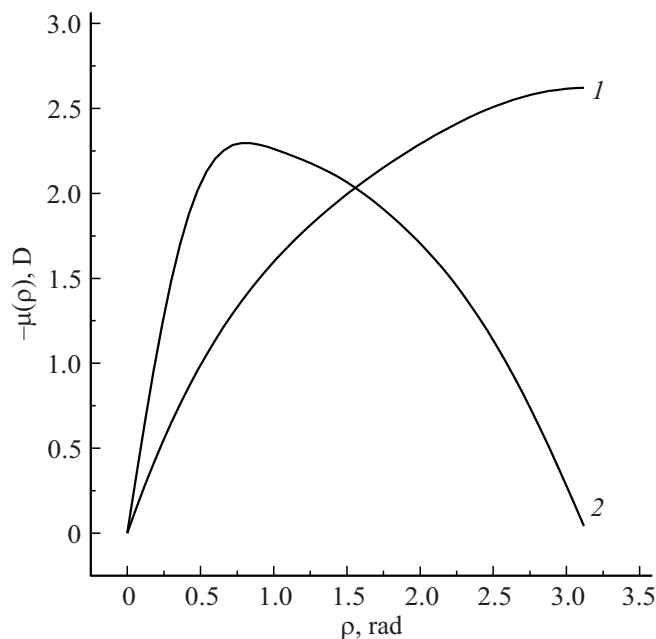


Рис. 1. Функции  $\mu_x^e(\rho)$  из формул (3) (кривая 1) и (4) (кривая 2).

Для потенциальной функции  $V_0(\rho)$  использовалось два представления:

$$V_0(\rho) = f_{22}(\rho - \rho_e)^2 + f_{222}(\rho - \rho_e)^3 + f_{2222}(\rho - \rho_e)^4 \quad (7)$$

с параметрами  $f_{22} = 1.6855 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_{222} = 7522.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_{2222} = -273.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_e = 1.3187 \text{ rad}$  и барьером  $H = 11235.5 \text{ cm}^{-1}$  к линейной конфигурации и представление

$$V_0(\rho) = \frac{HF_{kk}(\rho^2 - \rho_e^2)^2}{[F_{kk}\rho_e^4 + (8H - F_{kk}\rho_e^2)\rho^2]} \quad (8)$$

с параметрами  $H = 10960.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F_{kk} = 3372.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_e = 1.3187 \text{ rad}$ .

Потенциальные функции  $V_0(\theta = \pi - \rho)$  (7) и (8) показаны на рис. 2.

Вычисленные с потенциалами (7) и (8) колебательные уровни энергий  $E(n) = E_n - E_0$  представлены во 2-й и 3-й строчках табл. 1. В 4-й строчке таблицы представлено сравнение с имеющимися в литературе экспериментальными центрами полос  $nv_2$  [1].

Формулы для параметров  ${}^v\tilde{\mu}_\alpha^e(n)$ ,  ${}^{\alpha,\beta\gamma}\tilde{M}_2^v(n)$ ,  ${}^\alpha\mu_{\beta\gamma\delta\epsilon}(n)$  из (1) приведены в [6,8,9]. Например, формула для  ${}^v\tilde{\mu}_\alpha^e(n)$  имеет вид

$${}^v\tilde{\mu}_\alpha^e(n) = \mu_\alpha^e(n) + \sum_{k=1,3} \Delta\mu_\alpha^k(n) \left( v_k + \frac{1}{2} \right), \quad (9)$$

**Таблица 1.** Вычисленные и экспериментальные значения уровней энергий  $E_n - E_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), значения главного вклада  $\mu_x^e$  (D) в дипольный момент, значения производных  $\mu_\alpha^k$  (D), значения параметров  $\Delta\mu_\alpha^k, h_{200}, h_{002}, h_{020}$  (D), определяющих колебательную и вращательную зависимости эффективного дипольного момента  $\mu$ , а также значение главного вклада во вращательную постоянную  $B_z$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) для различных значений колебательного квантового числа  $n = v_2$ , связанного с колебанием большой амплитуды в молекуле  $\text{H}_2\text{O}^*$

Параметры	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$
$E_n - E_0^1$	0.0	1593.7	3151.3	4667.2	6133.4	7536.3	8859.3	10124.0	11439.6
$E_n - E_0^2$	0.0	1594.0	3151.5	4666.3	6129.1	7524.3	8826.5	10031.4	11244.4
$E_n - E_0^3$	0.0	1594.6	3151.6	4666.8	6134.0				
$\mu_x^{e b}$	-1.85	-1.79	-1.76	-1.71	-1.64	-1.55	-1.44	-1.36	-1.39
$\mu_x^{e c}$	-1.83	-1.79	-1.74	-1.68	-1.61	-1.51	-1.40	-1.32	-1.35
$\mu_x^{e d}$	-1.85	-1.82	-1.79	-1.76	-1.73	-1.69	-1.66	-1.63	-1.60
$\mu_x^{1b}$	-0.022	-0.025	-0.028	-0.030	-0.032	-0.034	-0.034	-0.034	-0.034
$\mu_x^{3b}$	0.10	0.093	0.086	0.080	0.074	0.059	0.062	0.058	0.055
$\Delta\mu_x^{1b}$	-4.8E-3	-3.6E-3	-4.2E-3	-5.0E-3	-5.9E-3	-7.0E-3	-7.7E-3	-5.3E-3	-1.3E-3
$\Delta\mu_x^{3b}$	-2.0E-2	-1.5E-2	-1.6E-2	-1.7E-2	-1.8E-2	-2.1E-2	-2.2E-2	-1.6E-2	-5.9E-3
$h_{200}$	1.3E-4	1.5E-4	1.7E-4	2.0E-4	2.4E-4	3.2E-4	3.5E-4	1.6E-4	4.1E-5
$h_{002}$	6.9E-5	7.7E-5	8.2E-5	9.8E-5	1.2E-4	1.5E-4	1.7E-4	7.9E-5	2.9E-5
$h_{020}$	-1.2E-3	-1.8E-3	-2.9E-3	-5.6E-3	-1.4E-2	-4.8E-2	-1.7E-1	-2.8E-1	
$B_z$	29.1	33.4	39.3	48.7	65.8	109.7	251.5	564.9	872.5

Примечание. \*1,2 — вычисления с потенциалами (7),  $E_0 = 796.1$ , и (8),  $E_0 = 795.0$  соответственно; экспериментальные данные для центров полос взяты из [1];  $b, c$  — вычисление с функцией дипольного момента  $\mu_x^e(\rho)$  (3) и (4) соответственно и волновыми функциями, полученными для потенциала (7),  $d$  — вычисление по формуле (12), полученной в [13] в модели полужесткой молекулы; символ E-3 означает  $10^{-3}$ .

в котором

$$\Delta\mu_\alpha^k(n) = \frac{1}{2}\mu_\alpha^{kk}(n) - \frac{1}{4}\sum_i \frac{\mu_\alpha^i(n)f_{ikk}(n)}{\omega_i} - \sum_s \frac{\mu_\alpha^e(sn)f_{kk}(ns)}{E_s - E_n}, \quad (10)$$

а

$${}^{x,\beta\beta}\tilde{M}_2^{v=0}(n) = 2\sum_s \frac{B_\beta(ns)\mu_x(sn)}{E_n - E_s} - \sum_k \frac{B_k^{\beta\beta}(n)\mu_x^k(n)}{\omega_k}. \quad (11)$$

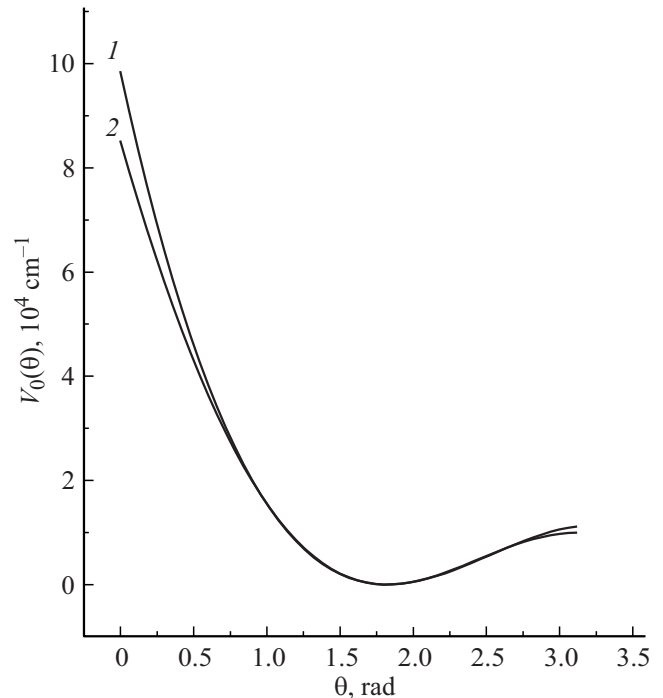
Здесь  $f(n, m) = \langle n|f(\rho)|m \rangle$  есть матричные элементы от функций  $f(\rho)$  по волновым функциям  $\psi_n(\rho), \psi_m(\rho)$  из (5),  $f(n) = f(n, n), \omega_k$  — частоты гармонических валентных колебаний,  $f_{ijl}(\rho), f_{kk}(\rho)$  — функции из разложения силового поля молекулы,  $B_\beta(\rho), B_k^{\beta\beta}(\rho)$  — функции из разложения обратного тензора инерции молекулы в ряд по нормальным координатам  $q_k$  [1,9,12].

В 5-й и 6-й строчках табл. 1 приведены матричные элементы  $\mu_x(n)$ , вычисленные для функций  $\mu_x^e(\rho)$  (3) и (4) с волновыми функциями, полученными для потенциала (7). Для сравнения в 7-й строчке представлена зависимость  $\mu_x(n = v_2)$ , вычисленная по формуле

$$\begin{aligned} \mu_{v_1v_2v_3} = & -1.857 - 0.0051(v_1 + 1/2) \\ & + 0.0317(v_2 + 1/2) - 0.0225(v_3 + 1/2), \end{aligned} \quad (12)$$

полученной в [13] в модели полужесткой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

В отличие от (12) можно отметить нерегулярное изменение  $\mu_x(n)$  с возбуждением квантового числа  $n$ .



**Рис. 2.** Потенциальные функции  $V_0(\theta = \pi - \rho)$  (7) (кривая 1) и (8) (кривая 2).

Изменение в появлении  $\mu_x(n)$  при  $n = 7$  связано с тем, что колебательные уровни энергии  $E_n$  при  $n > 7$  лежат выше барьера  $H$  к линейной конфигурации молекулы.

Использование волновых функций  $\psi_n(\rho)$ , полученных для потенциалов (7) и (8), приводит к незначитель-

ным вариациям в вычисляемых параметрах, поэтому далее представлены результаты расчетов, полученные с потенциалом (7). В следующих строчках (8) и (9) из табл. 1 показаны диагональные матричные элементы  $\mu_x^1(n)$  и  $\mu_z^3(n)$  для производных  $\mu_x^1(\rho)$  и  $\mu_z^3(\rho)$  из разложения (2). Для сравнения экспериментальные (полученные из анализа экспериментальных интенсивностей линий) производные  $\mu_x^1 = -0.0217$ ,  $\mu_z^3(n) = 0.009714$  (D) [1]. Зависимость дипольного момента молекулы от колебательных квантовых чисел  $v_1$  и  $v_3$ , связанных с валентными колебаниями, определяется формулой (9). Значения параметров  $\Delta\mu_x^k(n)$  из этой формулы приведены в 10-й и 11-й строчках табл. 1. В расчетах по формуле (10) для матричных элементов  $\mu_\alpha^{kk}(n)$  для всех  $n$  использовались значения  $\mu_x^{11}(n) = 0.009$ ,  $\mu_x^{33}(n) = -0.007$  (D)[1] для вторых производных от дипольного момента.

Коэффициенты  $\Delta\mu_x^k(n)$  для  $n < 7$  слабо зависят от  $n$  и практически совпадают с соответствующими коэффициентами из формулы (12). Для расчета вращательной зависимости эффективного дипольного момента более удобна не формула (1), а формула

$${}^x\tilde{M}^v(n) = \mu_x^{\text{diag}}(n) + \mu_x^{\text{ndiag}}(n) = \sum_{i,j} h_{ij0}(n) \mathbf{J}^{2i} J_z^{2j} + \frac{1}{2} \{J_+^2 + J_-^2, h_{ij2}(n) \mathbf{J}^{2i} J_z^{2j}\}, \quad (13)$$

в которой  $J_\pm = J_x \mp iJ_y$ , а фигурные скобки означают антикоммутиатор. Параметры  $v\tilde{\mu}_\alpha^e(n)$ ,  $\alpha,\beta\gamma\tilde{M}_2^v(n)$  и  $h_{ijk}(n)$  из (1) и (13) связаны соотношениями

$$\begin{aligned} h_{000} &= v\tilde{\mu}_x^e, \\ h_{200} &= ({}^{x,xx}\tilde{M}_2^v + {}^{x,yy}\tilde{M}_2^v)/2, \\ h_{020} &= {}^{x,zz}\tilde{M}_2^v - h_{200}, \\ h_{002} &= ({}^{x,xx}\tilde{M}_2^v - {}^{x,yy}\tilde{M}_2^v)/4. \end{aligned} \quad (14)$$

Эта формула удобна для вычисления матричных элементов от (13) в базе вращательных волновых функций  $|J, K\rangle$  симметричного волчка. Без учета последнего слагаемого в (13), связанного с асимметрией молекулы  $H_2O$ , вращательная зависимость эффективного дипольного момента (13) определяется рядом

$$\begin{aligned} \mu_{PT}(n, J, K) &= \langle J, K | \mu_x^{\text{diag}}(n) | J, K \rangle \\ &= h_{000}(n) + h_{200}(n)J(J+1) + h_{020}(n)K^2 + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

по  $J(J+1)$  и  $K^2$ . Индекс ТВ у  $\mu_{PT}(n, J, K)$  подчеркивает, что выражение (15) получено по теории возмущений (PT). Значения параметров  $h_{200}(n)$ ,  $h_{020}(n)$  и  $h_{002}(n)$  представлены в 12-й–14-й строчках табл. 1. Незначительное отличие этих параметров для  $n < 3$  от значений, полученных в [6], связано с использованием в расчетах различных волновых функций  $\psi_n(\rho)$ . Из таблицы видно, во-первых, что параметр  $h_{002}(n)$  по величине на порядок и более меньше параметров  $h_{200}(n)$ ,  $h_{020}(n)$ , и последним

вкладом в (13) при расчете вращательной зависимости дипольного момента можно пренебречь. Во-вторых, видно, что параметр  $h_{020}(n)$  при увеличении  $n$  резко возрастает. Это приводит к расходимости полиномиального (по  $K^2$ ) представления (15). Уже для  $K = 5$  вращательный вклад в дипольный момент для (0,4,0)-колебательного состояния равен  $-0.014 \cdot 25 = -0.35$  D, что составляет 19% от главного вклада, для (0,5,0)-состояния этот вклад равен  $-1.2$  D, что составляет около 65% от главного вклада. Такое увеличение параметра  $h_{020}(n)$  связано с резким увеличением в формуле (11) матричных элементов  $B_z(ns) = \langle n | B_z(\rho) | s \rangle$  от функции

$$B_z(\rho) = \frac{\text{const}}{\sin^2(\rho/2)}, \quad (16)$$

определяющей обратный тензор инерции (вращательную „постоянную“) для опорной конфигурации молекулы [1,9,12]. При стремлении молекулы к линейной конфигурации  $\rho \rightarrow 0$  ( $\theta \rightarrow \pi$ ) и  $B_z(\rho) \rightarrow \infty$ . В последней строчке табл. 1 приведены вычисленные диагональные матричные элементы  $B_z(n)$ , указывающие на экспоненциально быстрое увеличение  $B_z(n)$  с возрастанием  $n$ .

В [6] был оценен радиус сходимости  $K^*$  ряда (15) по квантовому числу  $K$ :  $K^* \approx 14$  для  $n = 0$ ,  $K^* \approx 10$  для  $n = 1$ ,  $K^* \approx 7$  для  $n = 2$ ,  $K^* \approx 4$  для  $n = 3$ . В пределах этих квантовых чисел и может быть использована формула (15). Для других значений  $K$  и  $n$  нужно применять либо методы суммирования ряда (15), либо другой способ расчета зависимости  $\mu(n, J, K)$  от квантовых чисел. Оценка [6] радиуса  $J^*$  сходимости ряда (15) по вращательному квантовому числу  $J$  показывает, что  $J^* \approx 46$  для любых  $n$ .

### Численный метод расчета $\mu(n, J, K)$

В этом методе значения  $\mu(n, J, K)$  вычислялись как матричные элементы

$$\mu(n, J, K) = \langle \psi_n(\rho; J, K) | \mu(\rho) | \psi_n(\rho; J, K) \rangle \quad (17)$$

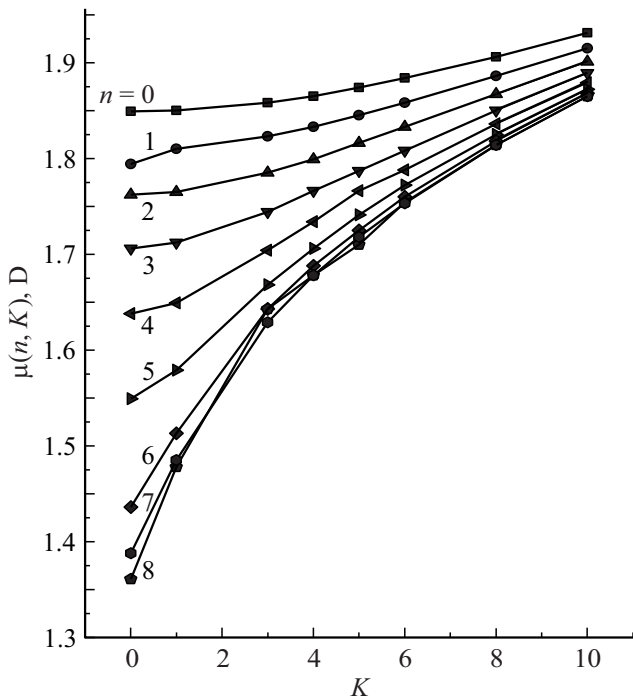
по волновым функциям  $\psi_n(\rho; J, K)$ , полученным из численного интегрирования уравнения Шредингера

$$H^{\text{bend-rot}} \psi_n(\rho; J, K) = E_n(J, K) \psi_n(\rho; J, K) \quad (18)$$

с гамильтонианом

$$\begin{aligned} H^{\text{bend-rot}} &= H_0^{\text{bebd}} + \frac{1}{2}(B_x(\rho) + B_y(\rho)) \\ &\quad \times [J(J+1) - K^2] + B_z(\rho)K^2, \end{aligned}$$

в котором  $H_0^{\text{bend}}$  определен формулой (6), а функции  $B_\beta(\rho)$  определены в [9,12]. Вращательная зависимость гамильтониана молекулы учтена сразу в нулевом приближении. Для каждого  $n = 0, 1, \dots, 8$  были получены волновые функции: для  $J = 0, K = 0, 1, 3, 4, 5, 6, 8, 10$ ; для  $K = 0, J = 4, 8, 9, 12, 15$ ; для  $K = 10, J = 2, 4, 6,$



**Рис. 3.** Зависимость матричных элементов  $\mu(n, K)$  для дипольного момента молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  от квантового числа  $K$  для различных значений квантового числа  $n = v_2$  (квантовые числа  $n$  показаны слева для каждой ломаной линии).

8, 9, т.е. для каждого  $n$  получены 18 волновых функций с разными значениями  $J$  и  $K$ . Расчеты были проведены для двух представлений  $\mu_x^e(\rho)$  (3) и (4) для дипольного момента молекулы. Зависимость матричных элементов  $\mu(n, K) = \mu(n, J = 0, K)$  от квантового числа  $K$  при использовании  $\mu_x^e(\rho)$  (3) показана на рис. 3.

Далее из полученных значений  $\mu(n, J, K)$  для каждого  $n$  методом наименьших квадратов определялись параметры  $h_{020}$  и  $h_{040}$  из формул

$$\mu_{\text{Pol}}(n, J, K) = h_{000} + h_{200}J(J+1) + h_{020}K^2 + h_{040}K^4, \quad (19)$$

$$\mu_{\text{Pade}}(n, J, K) = h_{000} + h_{200}J(J+1) + \frac{h_{020}K^2}{1 - h_{040}K^2/h_{020}}. \quad (20)$$

Параметры  $h_{000}$  и  $h_{200}$  фиксировались к значениям, указанным в табл. 1. Последний вклад в (20) есть результат применения к ряду (19) методов суммирования, связанных с формами Паде. Качество описания  $\mu(n, J, K)$  определялось с помощью величины

$$rms_\mu = \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{(\mu_i^{\text{Num}} - \mu_i^{\text{Mod}})^2}{N} \right\}^{1/2}, \quad (21)$$

в которой  $N = 18$ ,  $\mu_i^{\text{Num}}$  и  $\mu_i^{\text{Mod}}$  — вычислены по формуле (17) и по формулам (19), (20) соответственно, значения матричных элементов  $\mu(n, J, K)$ . Использование в (19) только первых трех вкладов, т.е. использование формулы  $\mu_{\text{Pol}}(n, J, K) = h_{000} + h_{200}J(J+1) + h_{020}K^2$ ,

приводит к неудовлетворительному описанию вычисленных по формуле (17) значений  $\mu(n, J, K)$ . Для такого представления  $rms_\mu$  на порядок больше, чем при использовании (19), (20). Для  $\mu(n, J, K)$  (19)  $rms_\mu$  для каждого  $n$  в среднем на 15–20% больше, чем при использовании  $\mu(n, J, K)$  (20). В следующей табл. 2 представлены значения параметров  $h_{020}$  и  $h_{040}$ , полученные при моделировании  $\mu(n, J, K)$  формулой (20).

## Приложение к расчету коэффициентов уширения и сдвига

Коэффициенты уширения  $\gamma$  и сдвига  $\delta$  рассчитывались в полуклассической схеме Роберта–Бонами [14]. Все детали расчета можно найти в [14,15]. Отметим только, что сдвиг  $\delta$  линий поглощения  $(i) \equiv (n=0)[J_i, K_{ai}, K_{ci}] \rightarrow (f) \equiv (n)[J_f, K_{af}, K_{cf}]$  ( $J, K_a, K_c$  — вращательные квантовые числа молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ) определяется главным образом разностью  $\tilde{V}_{\text{isot}}^{(n)}(R) - \tilde{V}_{\text{isot}}^{(0)}(R)$  эффективного изотропного межмолекулярного потенциала взаимодействия в верхнем ( $n$ ) и нижнем ( $n=0$ ) колебательном состоянии.

Дальнедействующий вклад эффективного изотропного потенциала определяется индукционным и дисперсионным взаимодействиями и имеет вид

$${}^{(n)}\tilde{V}_{\text{isot, long}}^{\text{ind-disp}}(R) = - \frac{[(\tilde{\mu}(n))^2 + 3/2u]\tilde{\alpha}(n)\alpha_2}{R^6}, \quad (22)$$

в котором  $R$  — расстояние между взаимодействующими молекулами,  $\tilde{\mu}$ ,  $\tilde{\alpha}$  — эффективный дипольный момент и поляризуемость молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha_2$  — поляризуемость буферной молекулы,  $u = u_1, u_2, (u_1 + u_2)$ ,  $u_1, u_2$  — энергии диссоциации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и молекул буферного газа соответственно. Для  $\tilde{\mu}(n)$  из (22) использовались значения  $\mu(n, J, K)$ , полученные в настоящей работе для  $\mu_x^e(\rho)$  (3), а для  $\tilde{\alpha}(n)$  использовалось выражение

$$\tilde{\alpha}(n) = 1.4613 + 0.039v_1 + 0.022v_2 + 0.041v_3 + \Delta\alpha^{(J)}J(J+1) + \Delta\alpha^{(K)}K^2 \quad (23)$$

с параметрами  $\Delta\alpha^{(J)} = 0.65 \cdot 10^{-4}$ ,  $\Delta\alpha^{(K)} = 0.71 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$  [7,15] (все параметры в (23) определены в  $\text{ \AA}^3$ ).

Было рассмотрено уширение и сдвиг линий  $\text{H}_2\text{O}$  давлением аргона, криптона, водорода и гелия. Для этих уширяющих газов можно провести сравнение с имеющимися в литературе экспериментальными данными. При уширении аргоном и криптоном изотропный потенциал использовался в виде (22), при уширении гелием и водородом дополнительно учитывалась независимая от вращательных квантовых чисел близкодействующая часть изотропного потенциала, пропорциональная  $R^{-12}$ . В случае уширения криптоном есть экспериментальные данные [16] для одной линии  $[3, 1, 3] \leftarrow [2, 2, 0]$  из вращательной полосы, в случае уширения остальными газами есть экспериментальные данные для нескольких

**Таблица 2.** Параметры  $h_{020}$  и  $h_{040}$ , полученные методом наименьших квадратов из подгонки представления (20) к вычисленным численно по формуле (17) значениям матричных элементов  $\mu(n, J, K)$  ( $a$  и  $b$  — вычисления с  $\mu(\rho)$  (3) и (4) соответственно)

Квантовое число $n = \nu_2$	$h_{020}$	$h_{040}$	$rms_\mu$
$n = 0^a$	$(0.107 \pm 0.001) \cdot 10^{-2}$	$(0.315 \pm 0.024) \cdot 10^{-5}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$
$n = 0^b$	$(0.130 \pm 0.007) \cdot 10^{-2}$	$(0.668 \pm 0.16) \cdot 10^{-5}$	$0.6 \cdot 10^{-3}$
$n = 1^a$	$(0.271 \pm 0.046) \cdot 10^{-2}$	$(0.331 \pm 0.16) \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$
$n = 1^b$	$(0.173 \pm 0.002) \cdot 10^{-2}$	$(0.103 \pm 0.004) \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
$n = 2^a$	$(0.256 \pm 0.006) \cdot 10^{-2}$	$(0.205 \pm 0.019) \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$
$n = 2^b$	$(0.268 \pm 0.005) \cdot 10^{-2}$	$(0.246 \pm 0.015) \cdot 10^{-4}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$
$n = 3^a$	$(0.429 \pm 0.012) \cdot 10^{-2}$	$(0.568 \pm 0.048) \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$
$n = 3^b$	$(0.455 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	$(0.667 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
$n = 4^a$	$(0.761 \pm 0.030) \cdot 10^{-2}$	$(0.161 \pm 0.016) \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$
$n = 4^b$	$(0.821 \pm 0.043) \cdot 10^{-2}$	$(0.197 \pm 0.028) \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$
$n = 5^a$	$(0.149 \pm 0.009) \cdot 10^{-1}$	$(0.534 \pm 0.076) \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$
$n = 5^b$	$(0.169 \pm 0.014) \cdot 10^{-1}$	$(0.730 \pm 0.150) \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$
$n = 6^a$	$(0.326 \pm 0.036) \cdot 10^{-1}$	$(0.216 \pm 0.053) \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
$n = 6^b$	$(0.370 \pm 0.058) \cdot 10^{-1}$	$(0.292 \pm 0.010) \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$

**Таблица 3.** Экспериментальные и вычисленные коэффициенты уширения  $\gamma$  ( $cm^{-1}/atm$ ) и сдвига  $\delta$  ( $cm^{-1}/atm$ ) молекулы  $H_2O$  давлением аргона, криптона, водорода и гелия,  $T = 296 K^*$

$\nu, cm^{-1}$	$J K_a K_c$	$J K_a K_c$	$\gamma(exp)$	$\delta(exp)$	$\gamma(выч)$	$\delta(выч)^a$	$\delta(выч)^b$
			Аргон				
4007.5888	(0,2,0) 6 6 1	(0,0,0) 5 1 4	0.0374 <sup>1</sup>	-0.0021 <sup>1</sup>	0.0429	-0.0046	-0.0016
7026.17856	(0,4,0) 6 5 1	(0,0,0) 5 2 4	0.0246	-0.00955	0.0363	-0.0124	-0.0065
7031.47330	(0,5,0) 9 4 5	(0,0,0) 8 1 8	0.0236	-0.01375	0.0330	-0.0144	-0.0102
7479.0916	(0,6,0) 5 0 5	(0,0,0) 4 1 4	0.0390	-0.0133	0.0330	-0.0131	-0.0135
8954.1302	6 1 6	5 2 3	0.0411	-0.0152	0.0409	-0.0132	-0.0123
8847.7321	6 1 6	6 2 5	0.0351	-0.0133	0.0317	-0.0161	-0.0149
8618.2351	6 1 6	7 2 5	0.0404	-0.0132	0.0371	-0.0146	-0.0135
			Криптон				
	(0,0,0) 3 2 1	(0,0,0) 2 2 1	0.059 <sup>2</sup>	-0.0017 <sup>2</sup>	0.050	-0.0025	-0.0028
			Водород				
8954.1302	(0,6,0) 6 1 6	(0,0,0) 5 2 3	0.0748	-0.0067	0.0714	-0.0076	-0.0070
8847.7321	6 1 6	6 2 5	0.0585	-0.0055	0.0593	-0.0081	-0.0074
8618.2351	6 1 6	7 2 5	0.0688	-0.0033	0.0660	-0.0075	-0.0068
			Гелий				
8954.1302	(0,6,0) 6 1 6	(0,0,0) 5 2 3			0.0172	0.0029	0.0032
8847.7321	6 1 6	6 2 5	0.0152	0.0031	0.0148	0.0029	0.0032
8618.2351	6 1 6	7 2 5	0.0166	0.0046	0.0161	0.0030	0.0033

Примечание.\*  $a, b$  — с учетом и без учета вращательных поправок в эффективный дипольный момент; в формуле (20) использовались параметры, полученные с функцией  $\mu_x^c(\rho)$  (3); 1, 2 — экспериментальные данные из [18,16], остальные экспериментальные данные взяты из [7].

линий из полос  $4\nu_2$ ,  $5\nu_2$  и  $6\nu_2$  [7]. (Для отмеченной вращательной линии в [16] приведены экспериментальные данные при уширении линии гелием, неонем и аргоном,

но рассчитанный коэффициент  $\delta$  для этой линии при сдвиге этими газами близок к нулю и не позволяет сделать определенные выводы о влиянии вращательных

добавок на величину сдвига.) Параметры межмолекулярных потенциалов взаимодействия можно найти в [17,18].

Результаты расчета коэффициентов  $\gamma$  и  $\delta$  показаны в табл. 3.

## Обсуждение и выводы

Основной результат работы заключается в табл. 1 и 2, в которых приведены параметры из формул (13) и (20), определяющих вращательный вклад в эффективный дипольный момент молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  для различных колебательных состояний, включающих высоко возбужденные изгибные состояния, вплоть до барьера к линейной конфигурации.

Анализ рассчитанных коэффициентов  $\gamma$  и  $\delta$  показывает, что вращательные поправки в дипольный момент не влияют на вычисляемые коэффициенты уширения  $\gamma$ . Влияние этих поправок на вычисляемые коэффициенты сдвига  $\delta$  существенны в следующих случаях.

1. В случае сдвига вращательных линий поглощения. Учет вращательных поправок в (20) при расчете коэффициента  $\delta$  для вращательной линии  $[3, 1, 3] \leftarrow [2, 2, 0]$  приводит к изменению  $\delta$  на 12% (15-я строчка в табл. 3). Для этой линии, но в полосах  $(0, n, 0) \rightarrow (0, n, 0)$  учет этих поправок приводит к смене знака  $\delta$  для  $n = 5$ .

2. В случае сдвига линий поглощения  $(i) \equiv (n = 0) [J_i, K_{ai}, K_{ci}] \rightarrow (f) \equiv (n) [J_f, K_{af}, K_{cf}]$  для которых разность  $\Delta K_a = |K_{ai} - K_{af}| \geq 3$ . Например, для линии  $[5, 1, 4] \rightarrow [6, 6, 1]$  из полосы  $2\nu_2$   $\Delta K_a = 5$ , и учет вращательной зависимости в дипольном моменте приводит к изменению коэффициента сдвига  $\delta$  в 2.9 раза в случае уширения аргоном, для двух линий из полосы  $4\nu_2$   $\Delta K_a = 3$ , и аналогичный учет приводит к изменению коэффициента  $\delta$  в 1.9 раза для линии  $[5, 2, 4] \rightarrow [6, 5, 1]$  и в 1.4 раза для линии  $[8, 1, 8] \rightarrow [9, 4, 5]$ . Для остальных линий из табл. 3  $\Delta K_a = 1$ , и изменение коэффициента сдвига  $\delta$ , вызванное учетом вращательной зависимости эффективного дипольного момента, незначительно.

Таким образом, при расчетах коэффициентов сдвига линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  буферными газами, по крайней мере, рассмотренными в настоящей работе, должна быть предусмотрена процедура учета вращательной зависимости эффективного дипольного момента молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , например, через формулу (20).

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии водяного пара. Новосибирск: Изд. СО РАН, 1999. 376 с.
- [2] Макушкин Ю.С., Тютерев Вл.Г. Методы теории возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 240 с.
- [3] Tsao C.J., Curnutte B. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1962. V. 2. P. 41–91.
- [4] Aliev M.R., Watson J.K.G. // Molecular Spectroscopy: Modern Research / Ed. by Rao K.N. London: Acad press, 1985. V. III. P. 1–67.
- [5] Camy-Peyret C., Flaud J.-M. // Molecular Spectroscopy: Modern Research / Ed. by Rao K.N. London: Acad. Press, 1985. V. III. P. 69–110.
- [6] Starikov V.I. // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 206. P. 166–171.
- [7] Starikov V.I., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M. // Spectroscopy Acta. Part A: Mol. and Biomol. Spectrosc. 2018. V. 210. P. 275–280.
- [8] Starikov V.I., Mikhailenko S.N. // J. Mol. Struct. 1992. V. 271. P. 119–131.
- [9] Стариков В.И., Тютерев Вл.Г. Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд. „Спектр“ ИОА СО РАН, 1997. 231 с.
- [10] Mengel M., Jensen P. // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 169. P. 73–91.
- [11] Jorgensen U.G., Jensen P. // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 161. P. 219–242.
- [12] Hougen J.T., Bunker P.R., Johns J.W.G. // J. Mol. Spectrosc. 1970. V. 34. P. 136–172.
- [13] Shostak S.L., Muentner J.S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5883–5890.
- [14] Robert D., Bonamy J. // J. Phys. (Paris). 1979. V. 40. P. 923–943.
- [15] Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов. Томск: Из-во ИОА СО РАН, 2006. 303 с.
- [16] Golubiatnikov G.Yu. // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 230. P. 196–198.
- [17] Стариков В.И. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 1. С. 8–18.
- [18] Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I. // Mol. Phys. 2017. V. 115. P. 1642–1656.