

01
**Вычисление и анализ коэффициентов самоуширения линий
 водяного пара для спектрального диапазона 0.7–14000.0 см⁻¹**

© В.И. Стариков

Томский университет систем управления и радиоэлектроники,
 634050 Томск, Россия

e-mail: vstarikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.10.2020 г.

В окончательной редакции 27.10.2020 г.

Принята к публикации 26.11.2020 г.

В рамках полуклассического метода вычислены более 30000 коэффициентов самоуширения линий поглощения водяного пара γ для переходов с вращательными квантовыми числами $J \leq 41$, $K_a \leq 25$ двенадцати колебательных полос из спектрального диапазона 0.7–14000.0 см⁻¹. Для анализа вычисленных и известных экспериментальных коэффициентов γ применена аналитическая модель $\gamma(\text{sur})$, зависящая от подгоночных параметров. Используются две процедуры определения параметров $\gamma(\text{sur})$. В первой из них параметры $\gamma(\text{sur})$ определены для отдельных вращательных ветвей с фиксированным значением квантового числа $K_a = 0, \dots, 10$. Во второй процедуре параметры $\gamma(\text{sur})$ определены из подгонки $\gamma(\text{sur})$ к 34635 экспериментальным и вычисленным значениям γ . Определена температурная зависимость $\gamma(\text{sur})$. Полученные параметры могут быть использованы для расчета коэффициентов самоуширения линий поглощения с $J \leq 41$, $K_a \leq 13$ произвольных колебательных полос H₂O из указанного диапазона.

Ключевые слова: водяной пар, самоуширение, полуклассический метод.

DOI: 10.21883/OS.2021.03.50651.267-20

Введение

Изучение параметров спектральных линий поглощения водяного пара, уширенных давлением посторонних газов, представляет большой интерес для исследования атмосферы Земли, атмосфер других планет, для астрофизических исследований. При практическом анализе уширения линий молекулы H₂O давлением посторонних газов используют уравнение

$$\gamma_L = \gamma_{\text{mol}}P_{\text{mol}} + \gamma_{\text{self}}P_{\text{H}_2\text{O}}, \tag{1}$$

в котором γ_L — измеренный коэффициент уширения линии, γ_{mol} и γ_{self} — коэффициент уширения посторонним газом и коэффициент самоуширения, P_{mol} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление постороннего газа и собственное давление H₂O. Для определения γ_{mol} должно быть известно второе слагаемое в (1). Даже при очень малой концентрации водяного пара, порядка 1%, вкладом самоуширения линий H₂O нельзя пренебречь [1]. Согласно [2], для исследования атмосферы Земли нужны коэффициенты уширения водяного пара воздухом (т.е. азотом и кислородом) для вращательных квантовых чисел $J \sim 20$, $K_a \sim 15$, для исследования атмосферы Венеры необходимы коэффициенты уширения давлением углекислого газа для $J \sim 35$, $K_a \sim 20$, для различных промышленных приложений нужны коэффициенты уширения γ_{mol} давлением N₂, O₂, CO₂, H₂O, Ar для $J \sim 40$, $K_a \sim 30$. Для получения информации о γ_{mol} для таких квантовых чисел необходимы прежде всего коэффициенты самоуширения γ_{self} водяного пара. Расчету γ_{self} для вращательных квантовых чисел $J \leq 41$, $K_a \leq 25$ и представлению

коэффициентов γ_{self} в аналитическом виде для $J \leq 40$, $K_a \leq 13$ посвящена настоящая работа.

Отметим, что расчеты коэффициентов γ_{self} проводились в литературе неоднократно, обзор результатов, полученных до 2010 г., можно найти в [2–5]. Наиболее полные расчеты γ_{self} проведены в [5]. Рассчитанные в [5] коэффициенты γ_{self} для 440 переходов были сравнены с экспериментальными данными для 16 колебательных полос. Среднее отклонение вычисленных значений γ_{self} от экспериментальных значений составило 8.9%. В настоящей работе расчеты γ_{self} проведены для линий с намного большими значениями вращательных квантовых чисел: $J \leq 41$ и $K_a \leq 25$. Для проведения таких расчетов использовались волновые функции, полученные с применением производящих функций для эффективного центробежного гамильтониана молекулы H₂O. Такие гамильтонианы обладают улучшенным свойством сходимости (по сравнению с его полиномиальным представлением) и позволяют проводить анализ экспериментальных данных по уровням энергий (или частотам переходов) с $J \leq 42$, $K_a \leq 42$. Расчет коэффициентов самоуширения линий H₂O с высокими J , K_a для одной полосы ν_2 проведен в [6], там же описан метод получения волновых функций.

Вычисление коэффициентов самоуширения

Вычисление коэффициентов самоуширения $\gamma_{\text{self}} \equiv \gamma$ и сдвига $\delta_{\text{self}} \equiv \delta$ для колебательно-вращательных переходов $(i) = (0, 0, 0)[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (f) = (\nu_1, \nu_2, \nu_3)[J_f K_{af} K_{cf}]$

(здесь J, K_a, K_c — вращательные квантовые числа для нижнего, i , и верхнего, f , состояний, ν_1, ν_2, ν_3 — колебательные квантовые числа молекулы H_2O) было проведено по формуле

$$\begin{aligned} \gamma_{if} + i\delta_{if} &= \frac{n}{c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^\infty v F(v) dv \\ &\times \int_0^\infty b db [1 - (1 - S_2^{\text{middle}'}) \\ &\times \exp(-iS_1 - S_{2,i}^{\text{outer}*} - S_{2,f}^{\text{outer}} - S_2^{\text{middle}''})] \end{aligned} \quad (2)$$

из полуклассической схемы Робера–Бонами [7]. В этой формуле n — плотность газа, c — скорость света, J_2 — квантовые числа для вращательного состояния возмущающей молекулы H_2O , ρ_{J_2} — статистический вес этого состояния, $F(v)$ — бoльцмановская функция распределения молекул по скоростям v , b — прицельное расстояние, $S_1(b)$ и $S_2(b)$ — функции прерывания первого и второго порядков соответственно. Они определяются потенциалом взаимодействия через формулы, приведенные в [7,8]. В межмолекулярном потенциале H_2O-H_2O учитывались диполь-дипольное, диполь-квадрупольное, диполь-октупольное, квадруполь-квадрупольное и поляризационное взаимодействия. Резонансные функции $S_2(b)$ были вычислены в приближении прямолинейных траекторий по формулам из [8].

Зависимость эффективного дипольного момента μ от вращательных квантовых чисел была выбрана в форме паде-аппроксиманта

$$\begin{aligned} \mu(\nu, J, K) &= \mu(\nu) \\ &+ \frac{(h_{200}J(J+1) + h_{020}K^2)^2}{h_{200}J(J+1) + h_{020}K^2 - h_{400}[J(J+1)]^2 - h_{220}J(J+1)K^2 - h_{040}K^4}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $K \equiv K_a$, $\mu(\nu)$ — значения дипольного момента в данном колебательном состоянии ($\nu \equiv (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$), они брались из [9], параметры h_{200}, \dots, h_{040} приведены в [3,4,10]. Эти параметры зависят от квантового числа ν_2 , связанного с колебанием большой амплитуды в молекуле H_2O . Зависимость средней поляризуемости $\alpha(\nu)$ (в \AA^3) от колебательных квантовых чисел определялась [11] по формуле

$$\alpha(\nu) = 1.469 + 0.39\nu_1 + 0.22\nu_2 + 0.40\nu_3. \quad (4)$$

Зависимость α от вращательных чисел не учитывалась.

Сравнение с экспериментальными данными

Качество вычисления коэффициентов уширения $\gamma(\text{cal})$ для отдельного перехода ($i \rightarrow f$) контролировалось с помощью величины

$$\chi = 100\% |1 - \gamma(\text{cal})/\gamma(\text{exp})|, \quad (5)$$

Таблица 1. Значения величины χ_{av} , полученные при сравнении вычисленных и экспериментальных [12-15] коэффициентов самоуширения линий водяного пара для 12 колебательных полос $(0, 0, 0) \rightarrow (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$

$\nu_1\nu_2\nu_3$	N	$\text{Max}(J_i, K_{ai})$	Источник	$\chi_{av}, \%$
0 0 0	100	(16, 7)	[12]	3.1
0 1 0	711	(16, 10)	[12]	3.1
0 0 1	74	(9, 5)	[13]	5.6
1 1 0	64	(11, 4)	[14]	6.6
0 1 1	183	(13, 7)	[14]	5.3
0 2 1	77	(10, 5)	[14]	3.9
1 2 0	48	(9, 4)	[14]	4.2
2 0 0	76	(10, 6)	[14]	5.2
0 0 2	50	(9, 7)	[14]	4.4
2 0 2	12	(8, 3)	[15]	3.8
2 2 1	53	(7, 5)	[15]	6.4
3 0 1	90	(9, 6)	[15]	3.9

Примечание. N — число переходов в полосе, суммарное число переходов равно 1557, $\text{Max}(J_i, K_{ai})$ — максимальные значения вращательных квантовых чисел J_i и K_{ai} нижнего уровня энергии, вовлеченного в переход.

Таблица 2. Переходы, для которых вычислены значения коэффициентов $\gamma(\text{cal})$, используемые для анализа по аналитической модели $\gamma(\text{sur})$

$\nu_1\nu_2\nu_3$	N	$\text{Max}(J_i, K_{ai})$	$\nu_1\nu_2\nu_3$	N	$\text{Max}(J_i, K_{ai})$
0 0 0	4305	(41,13)	1 1 0	4332	(25,10)
0 1 0	4601	(41,10)	0 0 2	2067	(16,10)
0 3 0	3918	(25,10)	2 0 0	2106	(16,10)
1 0 0	4086	(25,10)	2 0 2	602	(11,10)
0 0 1	3241	(25,10)	2 2 1	331	(11,10)
0 1 1	3158	(25,10)	3 0 1	331	(11,10)

Примечание. Суммарное число переходов равно 33078.

а для совокупности переходов (например, для всей колебательной полосы) — с помощью величины

$$\chi_{av} = 100\% \cdot \sum_{i=1}^N |1 - \gamma_i(\text{cal})/\gamma_i(\text{exp})|/N, \quad (6)$$

где N — число используемых данных для $\gamma(\text{exp})$.

В табл. 1 показаны значения величины χ_{av} , полученные при сравнении вычисленных и экспериментальных коэффициентов самоуширения линий водного пара для анализируемых в работе колебательных полос.

Из табл. 1 видно, что экспериментальные данные для рассмотренных 12 полос описываются с погрешностью от 3.1 до 6.6%, судя по значениям χ_{av} . Этот результат сравним с тем, что получается с применением современных полуклассических методов расчета [5].

Для 12 колебательных полос, указанных в табл. 2, были вычислены 33078 значений $\gamma(\text{cal})$ для вращательных квантовых чисел $J \leq 41$, $K_a \leq 25$ нижнего состояния, вовлеченного в переход.

Анализ данных

Табличное представление вычисленных 33078 значений коэффициентов γ является громоздким. Поэтому желательно иметь аналитическую формулу, которая позволяет в компактном виде представить полученную информацию и проводить вычисления γ для переходов с большими вращательными и колебательными числами для конечного состояния. Для коэффициентов самоуширения γ такая формула была предложена ранее в [3,4,16] и имеет следующий вид:

$$\gamma(\text{sur}) = x_1 + x_2 \left\{ 1/\text{Cosh}[x_3(K_{ai} - x_4)] + 1/\text{Cosh}[x_3(K_{af} - x_4)] \right\}. \quad (7)$$

В этой формуле x_1, x_2, x_3, x_4 — функции квантовых чисел J_i, J_f , зависящие от варьируемых параметров, которые определяются методом наименьших квадратов из известных значений γ . Для увеличения точности восстановления известных γ в настоящей работе введена зависимость $\gamma(\text{sur})$ от вращательных (K_{ci}, K_{cf}) и колебательных (ν_1, ν_2, ν_3) квантовых чисел молекулы H_2O . В предлагаемой модели функция x_2 выглядит следующим образом:

$$x_2 = (x_{20} + x_{24}(J_f - K_{cf}) + x_{25}|K_{ai} - K_{af}|)(1 + t_{21}\nu_1 + t_{22}\nu_2 + t_{23}\nu_3)/\text{Cosh}[x_{21}(J_i + J_f) + x_{22}(K_{ci} + K_{cf}) + x_{23}(J_i + J_f)(K_{ci} + K_{cf})], \quad (8)$$

а функции x_k ($k = 1, 3, 4$) имеют вид

$$x_k = x_{k0} + x_{k1}(J_i + J_f). \quad (9)$$

В формулах (7)–(9) коэффициенты $x_{2m}, t_{2p}, x_{1l}, x_{3l}, x_{4l}$ ($m = 0-5; p = 1-3; l = 0, 1$) являются подгоночными параметрами. Параметры t_{2p} определяют зависимость коэффициентов γ от колебательных квантовых чисел. Для определения параметров модели $\gamma(\text{sur})$ по формулам (7)–(9) использовались 33078 вычисленных значений коэффициентов γ (для 12 полос из табл. 2) и 1557 экспериментальных значений γ (для 12 полос из табл. 1), т.е. всего 34635 значений γ с вращательными квантовыми числами $J_i \leq 41, K_{ai} \leq 13$.

Две процедуры определения параметров $\gamma(\text{sur})$ были применены в настоящей работе. В первой процедуре выражения (7)–(9) подгонялись к коэффициентам γ , измеренным и вычисленным для отдельных вращательных ветвей $(0, 0, 0)[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (\nu_1, \nu_2, \nu_3)[J_f K_{af} K_{cf}]$ с фиксированным значением вращательного квантового числа $K_{ai} = 0, 1, 2, \dots, 10$. Найденные в этой подгонке параметры модели $\gamma(\text{sur})$ и статистический анализ разностей между $\gamma(\text{sur})$ и используемыми данными приведены в табл. 3.

В этой таблице величины χ и χ_{av} определены формулами (5) и (6), в которых $\gamma(\text{cal})$ и $\gamma(\text{exp})$ — вычисленные $\gamma(\text{sur})$ по модели (7)–(9) и используемые в подгонке

значения γ соответственно. Статистический анализ разностей между $\gamma(\text{sur})$ и используемыми данными для всех 34195 значений γ дает следующий результат:

$$\begin{aligned} 0 \leq \chi \leq 5\% & \text{ для } 13037 \text{ линий (38.2\%),} \\ 5\% < \chi \leq 10\% & \text{ для } 9448 \text{ линий (27.6\%),} \\ 10\% < \chi \leq 20\% & \text{ для } 9031 \text{ линий (26.4\%),} \\ 20\% \leq \chi \leq 50\% & \text{ для } 2637 \text{ линий (7.7\%),} \\ \chi > 50\% & \text{ для } 44 \text{ линий (0.1\%).} \end{aligned} \quad (10)$$

Согласно (10), для 22485 линий (65.8% всех линий) $\chi \leq 10\%$, согласно табл. 3 $6.2 < \chi_{\text{av}} < 11.4\%$. Точность вычислений γ по аналитической модели, судя по величине χ_{av} , уступает точности вычислений γ в полуклассическом методе (табл. 1), но аналитическая модель позволяет легко проводить расчеты γ для широкого диапазона вращательных и колебательных квантовых чисел без привлечения потенциала взаимодействия, волновых функций и частот переходов в молекуле H_2O .

Из трех параметров t_{21}, t_{22} и t_{23} , которые описывают зависимость коэффициентов γ от колебательных квантовых чисел, только один параметр, t_{22} , является хорошо определенным параметром. Два других параметра, t_{21} и t_{23} , могут быть фиксированы на нулевых значениях без потери точности вычислений. Это значит, что коэффициенты самоуширения γ существенно зависят от колебательного квантового числа ν_2 , связанного с изгибным колебанием, но слабо зависят от колебательных квантовых чисел ν_1 и ν_3 , связанных с валентными колебаниями. Этот факт является следствием того, что главным вкладом в потенциале взаимодействия $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ является диполь-дипольное взаимодействие, а дипольный момент молекулы H_2O зависит от ν_2 сильнее, чем от ν_1 и ν_3 [9].

Рис. 1–3 дают примеры использования модели $\gamma(\text{sur})$ и параметров из табл. 3 для расчета асимптотического поведения γ для трех ветвей перехода $(0, 0, 0)[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (\nu_1, \nu_2, \nu_3)[J_f K_{af} K_{cf}]$. Здесь же проведено сравнение с известными экспериментальными данными.

По второй процедуре вычисления коэффициентов самоуширения выражения (7)–(9) подгонялись одновременно к 34635 значениям коэффициентов, измеренных и вычисленных для 12 колебательных полос молекулы H_2O , с $J_i \leq 40, K_{ai} \leq 13$. Найденные параметры приведены в табл. 4.

Статистический анализ разностей между $\gamma(\text{sur})$ и используемыми данными для всех 34635 значений γ дает следующий результат:

$$\begin{aligned} 0 \leq \chi_\gamma \leq 5\% & \text{ для } 10435 \text{ линий (30.1\%),} \\ 5\% < \chi_\gamma \leq 10\% & \text{ для } 8948 \text{ линий (25.8\%),} \\ 10\% < \chi_\gamma \leq 20\% & \text{ для } 10803 \text{ линий (32.2\%),} \\ 20\% \leq \chi_\gamma \leq 50\% & \text{ для } 4446 \text{ линий (12.8\%),} \end{aligned}$$

Таблица 3. Параметры модели $\gamma(\text{sur})$, найденные в подгонке выражений (7)–(9) к вычисленным и экспериментальным ($T = 296 \text{ K}$) коэффициентам самоуширения линий отдельных вращательных ветвей с фиксированным значением $K_{ai} = 0, 1, \dots, 10$ двенадцати колебательных полос водяного пара

Параметр	$K_{ai} = 0$	$K_{ai} = 1$	$K_{ai} = 2$	$K_{ai} = 3$
x_{10}	$0.9709(168) \cdot 10^{-1}$	$0.9938(154) \cdot 10^{-1}$	$0.9224(220) \cdot 10^{-1}$	$0.7457(195) \cdot 10^{-1}$
x_{20}	0.2044(15)	0.2089(13)	0.2234(17)	0.2280(13)
x_{21}	0.1061(63)	0.1104(32)	0.1095(22)	$0.9308(178) \cdot 10^{-1}$
x_{22}	-0.1512(72)	-0.1681(38)	-0.1874(29)	-0.1709(25)
x_{23}	$-0.1443(78) \cdot 10^{-2}$	$-0.1004(57) \cdot 10^{-2}$	$-0.2692(513) \cdot 10^{-3}$	0.0
x_{24}	0.0	0.0	0.0	0.0
t_{21}	0.0	0.0	0.0	0.0
t_{22}	$-0.2919(266) \cdot 10^{-1}$	$-0.3109(195) \cdot 10^{-1}$	$-0.3770(186) \cdot 10^{-1}$	$-0.3094(189) \cdot 10^{-1}$
t_{23}	0.0	0.0	0.0	0.0
x_{30}	0.2334 (102)	0.2550 (50)	0.2616 (33)	0.2207(27)
x_{31}	0.0	0.0	0.0	0.0
N	1363	3208	3930	3699
	$0 \leq \chi \leq 5\%(732 \text{ линий})$ $5\% \leq \chi \leq 10\%(422)$ $10\% \leq \chi \leq 20\%(165)$ $20\% \leq \chi \leq 50\%(37)$ $\chi > 50\%(7)$	$0 \leq \chi \leq 5\%(1720 \text{ линий})$ $5\% \leq \chi \leq 10\%(847)$ $10\% \leq \chi \leq 20\%(509)$ $20\% \leq \chi \leq 50\%(123)$ $\chi > 50\%(9)$	$0 \leq \chi \leq 5\%(2025 \text{ линий})$ $5\% \leq \chi \leq 10\%(1049)$ $10\% \leq \chi \leq 20\%(679)$ $20\% \leq \chi \leq 50\%(175)$ $\chi > 50\%(2)$	$0 \leq \chi \leq 5\%(1629 \text{ линий})$ $5\% \leq \chi \leq 10\%(1083)$ $10\% \leq \chi \leq 20\%(809)$ $20\% \leq \chi \leq 50\%(178)$ $\chi > 50\%(0)$
χ_{av}	6.2%	6.5%	6.6%	7.5%
n_1	0.36(0.07)	0.0	0.28(0.08)	0.0
n_2	0.92(0.03)	1.13(0.02)	0.89(0.02)	1.10(0.03)
n_3	0.0	1.17(0.11)	0.0	0.63(0.07)
	$K_{ai} = 4$	$K_{ai} = 5$	$K_{ai} = 6$	$K_{ai} = 7$
x_{10}	$0.5077(355) \cdot 10^{-1}$	$0.4398(539) \cdot 10^{-1}$	$0.5293(790) \cdot 10^{-1}$	0.0
x_{20}	0.2215(18)	0.2049(27)	0.2068(38)	0.3329(114)
x_{21}	$0.8196(183) \cdot 10^{-1}$	$0.8206(191) \cdot 10^{-1}$	$0.8128(223) \cdot 10^{-1}$	$0.3226(289) \cdot 10^{-1}$
x_{22}	-0.1498(27)	-0.1467(31)	-0.1429(37)	$-0.8585(265) \cdot 10^{-1}$
x_{23}	0.0	0.0	0.0	0.0
x_{24}	0.0	0.0	$0.2256(241) \cdot 10^{-1}$	$0.1786(260) \cdot 10^{-1}$
t_{21}	0.0	0.0	0.0	0.0
t_{22}	$-0.3046(225) \cdot 10^{-1}$	$-0.2953(245) \cdot 10^{-1}$	$-0.3011(2853) \cdot 10^{-1}$	$-0.2290(237) \cdot 10^{-1}$
t_{23}	0.0	0.0	0.0	0.0
x_{30}	0.1798(26)	0.1466 (28)	0.2579(93)	0.3616(106)
x_{31}	0.0	0.0	0.0	$-0.4008(324) \cdot 10^{-2}$
n_1	0.0	0.0	0.0	0.0
n_2	1.22(0.03)	0.65(0.03)	0.61(0.04)	0.44(0.02)
n_3	0.0	0.0	0.0	0.0
N	4061	3601	3431	3160
	$0 < \chi \leq 5\%(1408)$ $5\% < \chi \leq 10\%(1114)$ $10\% < \chi \leq 20\%(1160)$ $20\% < \chi \leq 50\%(379)$ $\chi > 50\%(0)$	$0 < \chi \leq 5\%(983)$ $5\% < \chi \leq 10\%(1035)$ $10\% < \chi \leq 20\%(1259)$ $20\% < \chi \leq 50\%(320)$ $\chi > 50\%(4)$	$0 < \chi \leq 5\%(979)$ $5\% < \chi \leq 10\%(898)$ $10\% < \chi \leq 10\%(1241)$ $20\% < \chi \leq 50\%(312)$ $\chi > 50\%(1)$	$0 < \chi \leq 5\%(830)$ $5\% < \chi \leq 10\%(788)$ $10\% < \chi \leq 10\%(1066)$ $20\% < \chi \leq 50\%(465)$ $\chi > 50\%(11)$
χ_{av}	9.2%	10.2%	10.9%	11.4%
	$K_{ai} = 8$	$K_{ai} = 9$	$K_{ai} = 10$	
x_{10}	0.0	0.0	0.0	
x_{20}	0.4988(148)	0.4746(163)	0.2874(219)	
x_{21}	0.0	0.0	0.0	
x_{22}	$0.5358(94) \cdot 10^{-1}$	$0.4833(107) \cdot 10^{-1}$	$0.3592(110) \cdot 10^{-1}$	
x_{23}	0.0	0.0	0.0	
x_{24}	$0.3857(422) \cdot 10^{-1}$	$0.6741(673) \cdot 10^{-1}$	$0.9174(902) \cdot 10^{-1}$	
t_{21}	0.0	0.0	0.0	
t_{22}	$-0.3064(234) \cdot 10^{-1}$	$-0.3252(208) \cdot 10^{-1}$	$-0.3156(199) \cdot 10^{-1}$	
t_{23}	0.0	0.0	0.0	

Таблица 3 (продолжение)

Параметр	$K_{ai} = 8$	$K_{ai} = 9$	$K_{ai} = 10$
x_{30}	0.4556(84)	0.4438(77)	0.3927(73)
x_{31}	$-0.5887(140) \cdot 10^{-2}$	$-0.4504(131) \cdot 10^{-2}$	$-0.2641(110) \cdot 10^{-2}$
N	2839	2606	2297
	$0 < \chi \leq 5\%(886)$	$0 < \chi \leq 5\%(931)$	$0 < \chi \leq 5\%(914)$
	$5\% < \chi \leq 10\%(763)$	$5\% < \chi \leq 10\%(730)$	$5\% < \chi \leq 10\%(719)$
	$10\% < \chi \leq 10\%(817)$	$10\% < \chi \leq 10\%(759)$	$10\% < \chi \leq 10\%(567)$
	$20\% < \chi \leq 50\%(366)$	$20\% < \chi \leq 50\%(184)$	$20\% < \chi \leq 50\%(96)$
	$\chi > 50\%(7)$	$\chi > 50\%(2)$	$\chi > 50\%(1)$
χ_{av}	10.5%	8.9%	7.7%
n_1	0.0	0.0	0.0
n_2	0.43(0.03)	0.43(0.03)	0.38(0.04)
n_3	0.0	0.0	0.0

Примечание. Параметры x_{20} и x_{24} имеют размерность $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$, другие параметры безразмерны, x_{25} в (8) и x_4 в (7) равны нулю для всех ветвей.

Таблица 4. Параметры модели $\gamma(\text{sur})$, найденные подгонкой выражений (7)–(9) к 34635 вычисленным и измеренным ($T = 296 \text{ K}$) коэффициентам самоуширения линий водяного пара с $0 \leq J_i \leq 41$, $0 \leq K_{ai} \leq 13$ одновременно

Параметр	Численное значение	Параметр	Численное значение
x_{10}	$0.3126(204) \cdot 10^{-1}$	x_{25}	$0.1647(176) \cdot 10^{-2}$
x_{20}	0.2462(11)	x_{30}	0.2412(15)
x_{21}	$-0.6139(67) \cdot 10^{-1}$	x_{31}	$-0.2124(28) \cdot 10^{-2}$
x_{22}	0.1359(10)	t_{21}	0.0
x_{23}	$-0.2927(77) \cdot 10^{-3}$	t_{22}	$-0.2876(75) \cdot 10^{-1}$
x_{24}	$0.1003(163) \cdot 10^{-2}$	t_{23}	0.0
χ_{av}	10.4%	n_1	0.0
n_2	0.87(0.01)	n_3	0.33(0.02)

Примечание. Параметры x_{20} , x_{24} , x_{25} определены в $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$, остальные параметры безразмерны; функция $x_4 = 0$.

$$\chi_\gamma > 40\% \text{ для 4 линий (0.02\%).} \quad (11) \quad \text{соотношение}$$

В этой процедуре $\chi_\gamma \leq 10.0\%$ для 19 383 линий (55.9%) и $\chi_{av} = 10.4\%$. В отличие от первой процедуры параметры для $\gamma(\text{sur})$ из табл. 4 получены для всех ветвей с $K_{ai} = 0, 1, \dots, 13$ одновременно и позволяют проводить вычисления коэффициентов γ для значений квантового числа $K_{ai} \leq 15$. Пример вычисления γ для переходов с большими K_{ai} представлен на рис. 4.

Зависимость от температуры

В работе была рассчитана температурная зависимость модели (7)–(9). Для этой цели были вычислены значения 3000 коэффициентов γ для температур $T = 200, 400$ и 500 K для переходов с максимальными значениями $J_i = 40$, $K_{ai} = 10$ в колебательных полосах $\nu_2, 2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_1, 2\nu_1 + 2\nu_1, 3\nu_1 + \nu_1$. Пример асимптотического поведения коэффициентов самоуширения линий вращательной ветви $[J0J] \rightarrow [J + 1 1 J + 1]$ колебательной полосы ν_2 , вычисленных для различных температур, показан на рис. 5.

В аналитической модели (7)–(9) была введена зависимость величин x_k ($k = 1, 2, 3$) от температуры через

$$x_k(T) = x_k(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_k}, \quad (12)$$

содержащее варьируемые параметры n_k , при $T_0 = 296 \text{ K}$. Эти параметры были определены из подгонки выражений (7), (12) к вычисленным коэффициентам $\gamma(T)$, при этом $x_k(T_0)$ были фиксированы на значениях из табл. 3, 4. Значения ненулевых параметров n_k приведены в табл. 3, 4.

Обсуждение

Предложенную аналитическую модель (7)–(9) очень просто использовать для расчетов коэффициентов самоуширения линий поглощения молекулы водяного пара из широкого спектрального интервала $0.7\text{--}14000.0 \text{ cm}^{-1}$, поскольку процедура расчета не требует привлечения информации о межмолекулярном потенциале взаимодействия, волновых функциях и частотах переходов в молекуле. Средняя точность χ_{av} (5) восстановления экспериментальных и вычисленных в полуклассическом методе данных согласно табл. 3 меняется от 6.2 до 10.5%. В табл. 5 сравниваются вычисленные по модели (7)–(9)

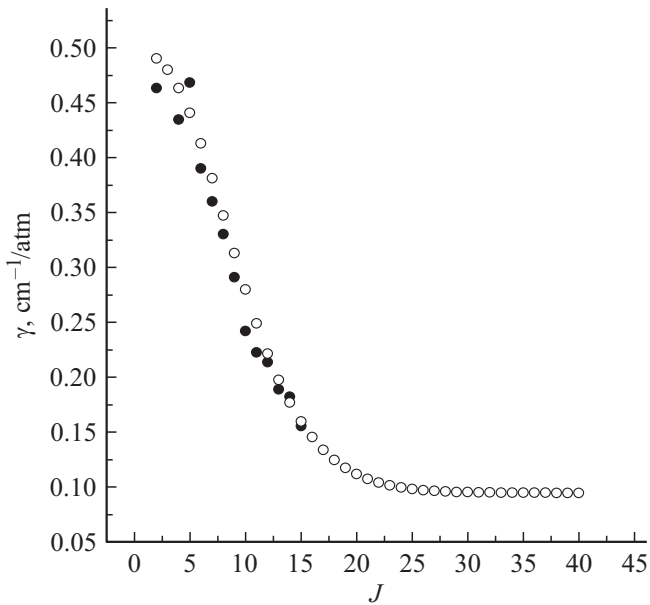


Рис. 1. Экспериментальные [12] (темные символы) и вычисленные (светлые символы) коэффициенты самоуширения линий $[J0J] \rightarrow [J-11J-1]$ полосы ν_2 молекулы водяного пара.

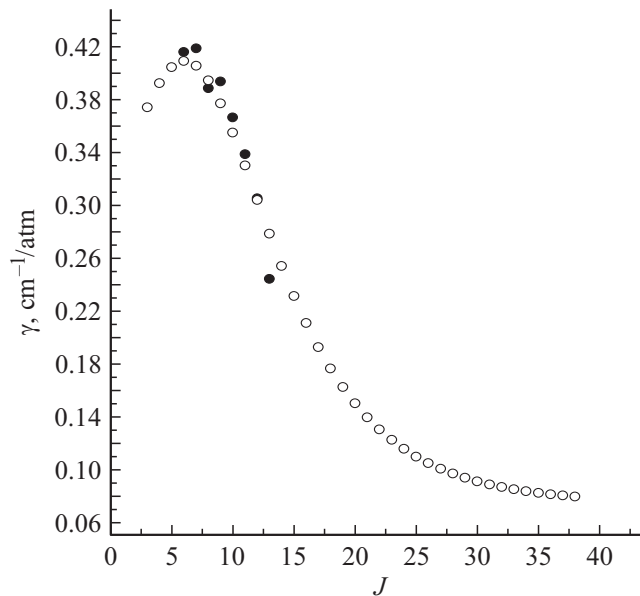


Рис. 2. Экспериментальные [12] (темные символы) и вычисленные (светлые символы) коэффициенты самоуширения линий $[J3J-3] \rightarrow [J+14J-2]$ полосы ν_2 молекулы водяного пара.

и экспериментальные [12] значения γ для двух колебательных полос, $2\nu_2$ и $3\nu_2$, молекулы H_2O . Данные для этих полос не использовались для определения параметров модели $\gamma(\text{sur})$.

Согласие с экспериментальными данными вполне хорошее.

Согласно результатам (10), (11) статистического анализа для ряда линий $\chi_\gamma > 50\%$, т.е. наблюдается большое отклонение значений γ , вычисленных с помощью модели $\gamma(\text{sur})$, от экспериментальных (или вычисленных по полуклассическому методу). Этот факт не обязательно является следствием неадекватности модели, но может быть связан и с наличием типографских

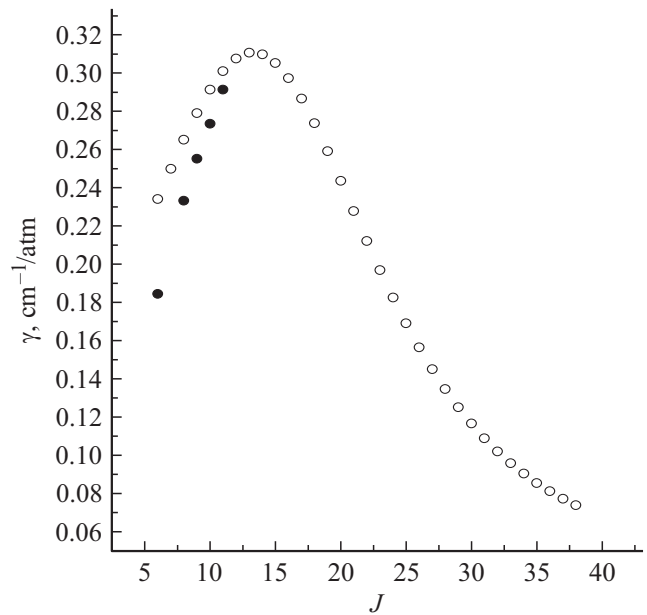


Рис. 3. Экспериментальные [12] (темные символы) и вычисленные (светлые символы) коэффициенты самоуширения линий $[J6J-5] \rightarrow [J+17J-6]$ полосы ν_2 молекулы водяного пара.

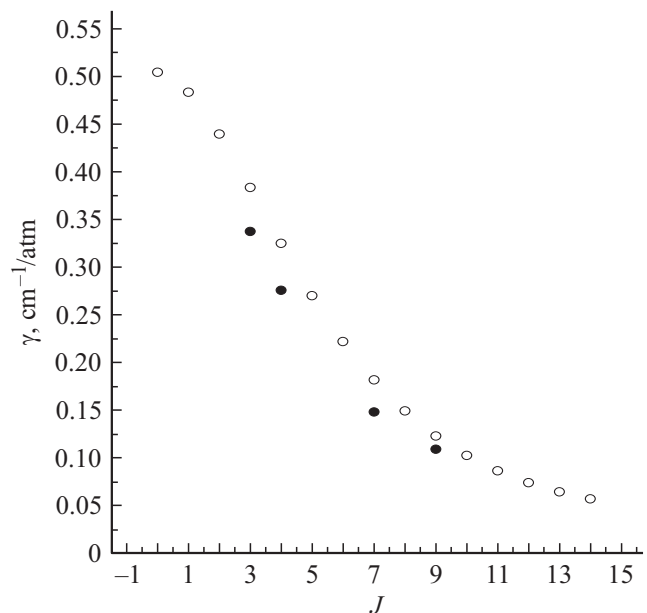


Рис. 4. Экспериментальные [12] (темные символы) и вычисленные (светлые символы) коэффициенты самоуширения линий $[JK_a = JK_c = 0] \rightarrow [J+1K_a = J+1K_c = 1]$ полосы ν_2 молекулы водяного пара.

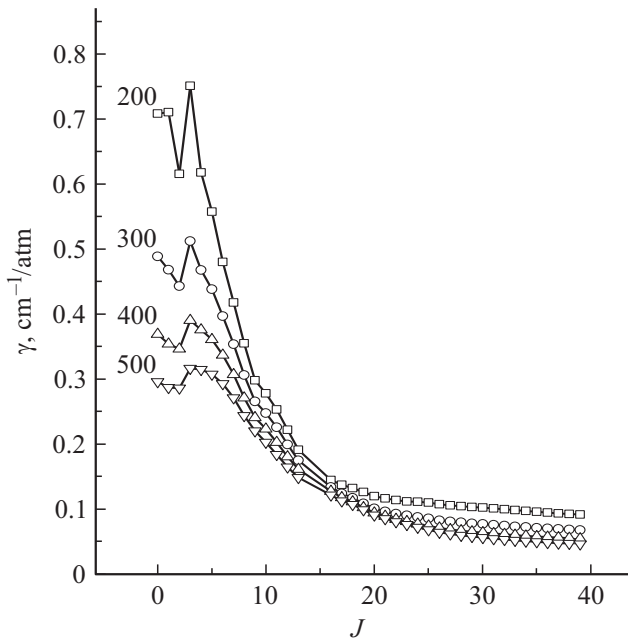


Рис. 5. Асимптотическое поведение коэффициентов самоуширения γ линий для вращательной ветви $[J0J] \rightarrow [J+11J+1]$ полосы ν_2 молекулы H_2O , вычисленных полуклассическим методом [7,8] для температур $T = 200, 300, 400, 500$ К.

Таблица 5. Сравнение вычисленных по модели (7)–(9) и экспериментальных [12] значений γ (cm^{-1}/atm) для полос $2\nu_2, 3\nu_2$ — молекулы H_2O ($T = 296$ К)

$J_f K_{af} K_{cf}$	$J_i K_{ai} K_{ci}$	γ (exp)	γ (sur) ¹	γ (sur) ²
$2\nu_2$				
5 2 4	6 1 5	0.399	0.435	0.420
3 2 1	3 3 0	0.399	0.406	0.424
8 3 5	8 2 6	0.429	0.434	0.403
6 2 4	5 1 5	0.454	0.435	0.419
χ_{av}			4.0%	6.3%
$3\nu_2$				
8 1 8	9 0 9	0.284	0.302	0.282
7 1 6	8 2 7	0.353	0.357	0.356
6 0 6	7 1 7	0.352	0.355	0.339
8 2 7	9 1 8	0.267	0.343	0.328
6 1 6	7 0 7	0.362	0.366	0.339
4 0 4	5 1 5	0.425	0.413	0.399
6 2 5	7 1 6	0.358	0.402	0.383
4 1 4	5 0 5	0.420	0.420	0.399
3 0 3	4 1 4	0.465	0.437	0.426
2 0 2	3 1 3	0.428	0.454	0.450
1 0 1	2 1 2	0.477	0.466	0.467
2 1 2	3 0 3	0.451	0.452	0.450
1 0 1	1 1 0	0.435	0.471	0.479
2 2 1	1 1 0	0.450	0.456	0.456
χ_{av}			5.5%	5.7%

Примечание. ^{1,2} — вычисления с параметрами из табл. 3 и 4 соответственно.

или иных ошибок в литературных данных для экспериментальных значений коэффициентов γ . Большие отклонения ($\chi > 50\%$) коэффициентов самоуширения, вычисленных с помощью модели $\gamma(sur)$ и параметров из табл. 4, от экспериментальных значений есть только для 4 линий, показанных в табл. 6.

Для последних двух линий из этой таблицы возможен эффект сужения линий, который в работе не учитывается, экспериментальные значения γ для первых двух линий, по-видимому, ошибочны.

Заключение

В работе вычислены коэффициенты самоуширения γ линий водяного пара для переходов на высоковозбужденные вращательные состояния с $J_i \leq 41, K_{ai} \leq 25$ двенадцати колебательных полос из спектрального диапазона $0.7-14000.0 cm^{-1}$. Вычисления проведены в рамках полуклассического метода [7,8]. Для представления вычисленных коэффициентов самоуширения с $J_i \leq 41, K_{ai} \leq 13$ и их экспериментальных значений предложено использовать аналитическую модель (7)–(9). Параметры модели получены в двух вариантах подгонки выражений (7)–(9) к вычисленным и экспериментальным коэффициентам γ . В первом варианте параметры определены для отдельных вращательных ветвей $[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow [J_f K_{af} K_{cf}]$ с фиксированным значением квантового числа $K_{ai} = 0, \dots, 10$ всех колебательных полос. Эти параметры приведены в табл. 3. Они позволяют проводить расчеты γ в таких ветвях для произвольных $J_i \leq 41$ с фиксированным значением K_{ai} . Во втором варианте параметры модели (7)–(9) определены одновременно для всех ветвей. Такие параметры приведены в табл. 4. Они позволяют проводить экстраполяцию значений γ на переходы с различными $K_{ai} \leq 15$.

Таблица 3 предпочтительно использовать при расчетах γ для отдельных ветвей с $K_{ai} \leq 10$, табл. 4 — для расчетов γ с $K_{ai} > 10$.

Параметры модели (7)–(9) из табл. 3 и 4 содержат информацию о 34195 и 34635 коэффициентах γ соответственно. Параметр t_{22} из таблиц позволяет проводить экстраполяцию γ на колебательные полосы с различным значением квантового числа ν_2 конечного колебательного состояния. Значения параметров $t_{21} = t_{23} = 0$ из этих таблиц указывает на то, что коэффициенты γ слабо зависят от квантовых чисел ν_1 и ν_3 , связанных с валентными колебаниями.

Согласно [2], для различных приложений полуширины линий должны быть известны с погрешностью, меньшей 5%. Оценка точности экспериментальных данных для полуширин линий H_2O , проведенная в [2], показывает, что эти данные не удовлетворяют требуемой точности. Более того, в случае самоуширения линий водяного пара в [2] получена оценка экспериментальной погрешности от 20 до 25%. Погрешность расчета коэффициентов γ по модели (7)–(9), определяемая величиной χ_{av} , меняется от 6.2 до 10.5% для отдельных

Таблица 6. Линии с большим отклонением ($\chi > 50\%$) значений γ (в $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$), вычисленных с помощью модели (7)–(9), от экспериментальных [12,14]

Полоса	$J_f K_{af} K_{cf}$	$J_i K_{ai} K_{ci}$	[12,14]	$\gamma(\text{sur})$	$\chi, \%$	γ_{calc}^1
$\nu_2 + \nu_3$	4 0 4	5 1 5	0.2660	0.4222	58.72	0.4877
ν_2	8 3 6	9 09	0.2110	0.3418	61.99	0.3438
ν_2	13 2 12	14 1 13	0.1468	0.2209	50.47	0.1794
ν_2	16 1 15	15 2 14	0.1128	0.1846	63.65	0.1553

Примечание. ¹ — вычисление по полуклассическому методу, $T = 296 \text{ K}$.

вращательных ветвей, $\chi_{\text{av}} = 9.3\%$ для всех ветвей одновременно.

Модель (7)–(9) не связана с межмолекулярным потенциалом взаимодействия, волновыми функциями и частотами переходов в молекуле H_2O , поэтому позволяет проводить расчеты для переходов более высокого спектрального диапазона, связанного с возбуждением изгибной моды колебаний (зависимость γ от валентных колебаний не обнаружена). Примеры расчета асимптотического поведения вычисленных в модели (7)–(9) коэффициентов самоуширения представлены на рис. 1–5, пример расчета γ для линий, не включенных в анализ, показан в табл. 5. Кроме этого, модель (7)–(9) может быть использована для расчета зависимости коэффициентов γ от температуры (в интервале $200 \leq T \leq 500 \text{ K}$).

[16] Стариков В.И., Протасевич А.Е. // Опт. и спектр. 2005. Т. 38. С. 368.

Список литературы

- [1] Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A. // JQSRT. 2001. V. 68. P. 273.
- [2] Gamache R.R., Hartmann J.-M., Rosenmann L. // JQSRT. 1994. V. 52. P. 481.
- [3] Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов. Томск: Изд. ИОА СО РАН, 2006. 307 с.
- [4] 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.
- [5] Antony B.K., Neshyba S., Gamache R.R. // JQSRT. 2007. V. 105. P. 148.
- [6] Протасевич А.Е., Михайленко С.Н., Стариков В.И. // Оптика атмосферы и океана. 2002. Т. 15. С. 790.
- [7] Robert D., Bonamy. // J. Phys. (Paris) 1979. V. 40. P. 923.
- [8] Leavitt R.P. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 11. P. 5432.
- [9] Mengel M., Jensen P. // J.Mol.Spectrosc. 1995. V. 169 P. 73.
- [10] Starikov V.I. // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 206. P. 166.
- [11] Starikov V.I., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M. // Spectrochim. Acta A. 2019. V. 210. P. 275.
- [12] Toth R.A., Brown L.R., Plymate C. // JQSRT. 1998. V. 59. P. 529.
- [13] Devi V.M., Gamache R.R., Vispoel B., Renaud C.L., Bener D.C., Smith M.A.H., Blake T.A., Sams R.L. // J. Mol. Spectrosc. 2018. V. 348. P. 13–36.
- [14] Toth R.A. // JQSRT. 2005. V. 94. P. 1.
- [15] Grossmann B.E., Browell E.V. // J. Mol. Spectr. 1989. V. 136. P. 264–294.