

А.Д. Быков, В.Н. Стройнова

Сдвиг центров линий поглощения H_2O в диапазоне 13550–13950 см^{-1}

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск
Томский политехнический университет*

Поступила в редакцию 28.07.2005 г.

Представлены результаты расчетов коэффициентов сдвига центров 186 линий H_2O давлением воздуха, азота, кислорода и собственным давлением. Для расчетов использовался метод Андерсона–Тсао–Карната, дополненный учетом внутримолекулярных взаимодействий, поляризационной части межмолекулярного потенциала и распределением Максвелла для относительной скорости. Статистический анализ результатов расчета показывает хорошее согласие с экспериментальными данными. Получены формулы, позволяющие оценить величину сдвига центра линии по известной полуширине. Проведен сравнительный анализ методов расчета ATK и CRBF и показано, что результаты расчетов отличаются не более чем на 10%. Впервые поставлена обратная задача по определению колебательно-зависимых параметров изотропной части поляризационных взаимодействий из измерений коэффициентов сдвига центров линий.

Введение

Измерения и расчеты коэффициентов сдвига линий водяного пара в ближней ИК- и видимой областях представляют существенный интерес для атмосферной спектроскопии. Пренебрежение сдвигом линии может приводить к значительной ошибке при расчетах пропускания узкополосного лазерного излучения в атмосфере [1]. В [2] установлено также, что игнорирование сдвигов линий при зондировании концентрации водяного пара методом дифференциального поглощения может привести к ошибке 30% на высоте 20 км.

Как известно, поглощение водяным паром солнечного излучения в ближнем ИК-диапазоне влияет на общий радиационный баланс атмосферы. В [3, 4] были проведены оценки вклада слабых линий поглощения H_2O и показано, что вклад слабых линий, обусловленных переходами на состояния с большими значениями вращательного квантового числа J , «горячими» переходами на высоковозбужденные колебательные состояния может достигать нескольких процентов и должен учитываться при расчетах радиационных потоков в атмосфере. По этой причине детальное исследование коэффициентов сдвига также представляет интерес; расчеты коэффициентов сдвига, сравнение с измеренными значениями позволяют уточнить межмолекулярный потенциал, методику расчета и приближения, используемые для вычислений полуширин линий и их температурной зависимости.

В [5] было показано, что в расчетах коэффициентов сдвига линий H_2O необходимо учитывать внутримолекулярные взаимодействия, поскольку они достаточно сильно влияют на получаемые результаты. В [6] приведены расчеты температурной

зависимости коэффициента сдвига для линии с центром 14397 см^{-1} и показано, что неучет этой зависимости может привести к ошибке свыше 22% на высоте 10 км при расчетах функции поглощения.

Создаваемые в настоящее время новые спектроскопические банки данных (Партридж и Швенке [7], 0–25000 см^{-1} , $J \leq 50$) должны содержать рассчитанные центры и интенсивности более 300 000 000 линий. Очевидно, что такой набор данных позволяет проводить подробный анализ спектров H_2O практически в любой спектральной области, представляющей интерес для атмосферной оптики. Для расширения области приложений эти банки необходимо дополнить достоверными значениями коэффициентов уширения и сдвига линий.

В данной статье представлен анализ коэффициентов сдвига линий поглощения H_2O полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ давлением азота, кислорода, воздуха и собственным давлением. Для расчетов использован модифицированный метод Андерсона–Тсао–Карната (ATK), в отличие от традиционного [8] дополненный учетом эффектов внутримолекулярной динамики, поляризационной части межмолекулярного потенциала и распределением Максвелла для относительной скорости сталкивающихся молекул. Кроме того, проведены сравнительный анализ методов ATK и CRBF (complex Robert–Bonamy formalism), анализ используемой модели определения поляризуемости молекулы H_2O .

1. Теоретический анализ

В данной статье для расчетов коэффициентов сдвига центров линий применяется один из вариантов полуклассической ударной теории уширения — метод ATK, использующий приближение классических

прямолинейных траекторий. В [9–12] метод АТК был дополнен учетом поляризационной части межмолекулярного потенциала, эффектов внутримолекулярной динамики при колебательном возбуждении поглощающей молекулы и распределением молекул по скоростям. В [9–12] представлены методика расчета, результаты расчета коэффициентов сдвига центров линий поглощения H_2O давлением O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , SO_2 , воздуха, благородных газов, водяного пара и сравнение с имеющимися экспериментальными данными. В рамках модифицированного метода АТК сдвиг центра линии определяется формулой

$$\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_j \rho(j) \int_0^\infty F(v) v dv \int_{b_c}^\infty \{\text{Im} S_2(b, v) + S_1(b, v)\} b db. \quad (1)$$

Здесь i, f – набор колебательных и вращательных квантовых чисел начального и конечного состояний перехода; n – концентрация возмущающих частиц; c – скорость света; $\rho(j)$ – заселенность j -го уровня возмущающей молекулы; $F(v)$ – распределение Максвелла для относительной скорости сталкивающихся частиц; b_c – параметр прерывания; $\{\text{Im} S_2(b, v) + S_1(b, v)\}$ – мнимая часть функции эффективности для столкновения с прицельным параметром b и относительной скоростью v . Функция эффективности второго порядка $\text{Im} S_2(b, v)$ определяется анизотропной частью межмолекулярного потенциала и включает частоты и вероятности вращательных переходов, связанных с дипольными и квадрупольными правилами отбора. Для рассматриваемого здесь случая диполь-квадрупольного взаимодействия молекул H_2O и N_2 , O_2

$$\text{Im} S_2(b, v) = \frac{4}{45} \frac{1}{(hvb^3)^2} \times \sum_j D(jj'|2) \left\{ \sum_i D(ii'|1) \text{Im} f_{12}(k_{ijj'}) - \sum_j D(ff'|1) \text{Im} f_{12}(k_{ffjj'}) \right\}, \quad (2)$$

где $D(ii'|1)$, $D(ff'|1)$ и $D(jj'|2)$ – силы дипольных и квадрупольных переходов в поглощающей и возмущающей молекуле;

$$D(ii'|1) = \langle v_i | \mu | v_i' \rangle^2 L^{v_i}(ii') F^{v_i}(ii'); \quad (3)$$

$\langle v_i | \mu | v_i' \rangle$ – матричные элементы дипольного момента H_2O ; $L^{v_i}(ii')$ – силы линий вращательных переходов; $F^{v_i}(ii')$ – так называемые F -факторы, учитывающие колебательно-вращательное взаимодействие. Комплексная резонансная функция для диполь-квадрупольного взаимодействия $f_{12}(k_{ijj'}) = \text{Re} f_{12}(k_{ijj'}) + i \text{Im} f_{12}(k_{ijj'})$ зависит от резонансного параметра $k_{ijj'}$, определяемого параметрами столкновения b, v и частотами виртуальных переходов:

$$k_{ijj'} = \frac{2\pi cb}{v} (\omega_{ii'} + \omega_{jj'}) = \frac{2\pi cb}{v} (E_i - E_{i'} + E_j - E_{j'}). \quad (4)$$

Резонансные параметры $k_{ffjj'}$ получаются заменой в (4) индексов i на f .

В [13] показано, что изменение вращательных и центробежных постоянных в высоковольтных изгибных колебательных состояниях может достигать нескольких десятков и сотен раз по сравнению с основным колебательным состоянием. Например, вращательная постоянная A увеличивается в состоянии (020) в 1,5 раза, в состоянии (050) в 3 раза по сравнению с ее значением в состоянии (000). Центробежная постоянная Δ_k увеличивается в состоянии (020) в 3,5 раза, в состоянии (050) в 180 раз. Колебательное возбуждение, изменение вращательных и центробежных постоянных ведут к существенной перестройке вращательного энергетического спектра и изменению волновых функций поглощающей молекулы. Вследствие этого можно ожидать значительных изменений сдвига центра линии, а также изменения его знака. Расчеты, учитывающие Δk -эффект и центробежное искажение, показали, что величина сдвига центров линий H_2O изменяется на десятки процентов для линий полос nv_2 ($n = 1, \dots, 5$); для некоторых линий возможно изменение знака сдвига. На рис. 1 приведена зависимость коэффициентов сдвига $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ трех линий от колебательного квантового числа v_2 . Можно видеть, что колебательное возбуждение может изменять как величину, так и знак коэффициентов сдвига, что объясняется конкуренцией вкладов в сдвиг центра от вращательных переходов с различными частотами (4).

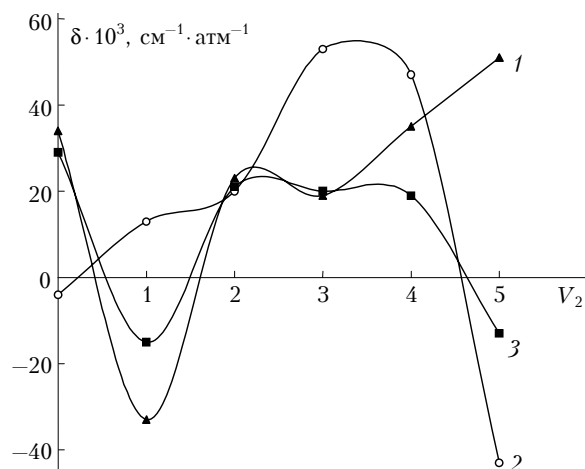


Рис. 1. Влияние внутримолекулярных взаимодействий на сдвиги центров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ полос nv_2 ($n = 0, 1, \dots, 5$): 1 – $1_{11}-2_{02}$; 2 – $5_{51}-6_{42}$; 3 – $8_{36}-9_{09}$

Функция эффективности первого порядка $S_1(b, v)$ определяется изотропной частью межмолекулярного потенциала, в простейшем приближении она включает вклады поляризационных (индукционного и дисперсионного) взаимодействий:

$$S_1(b, v) = \frac{3\pi}{8hvb^5} \times \left\{ \alpha_2 \{ \mu_i^2 - \mu_f^2 \} + [\mu_2^2 + \frac{3}{2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \alpha_2 \{ \alpha_i - \alpha_f \}] \right\}. \quad (5)$$

Здесь μ_i , μ_f — средний дипольный момент поглощающей молекулы в начальном и конечном колебательном состоянии перехода; α_i , α_f — средние поляризуемости поглощающей молекулы; μ_2 , α_2 — средние дипольный момент и поляризуемость возмущающей молекулы; ϵ_1 , ϵ_2 — потенциалы ионизации поглощающей и возмущающей молекул. Анализ соотношения (5) показывает, что изменение дипольного момента и поляризуемости в верхнем состоянии в результате колебательного возбуждения может оказывать существенное влияние на величину и знак сдвига центра линии. В [9, 12] установлено, что увеличение поляризуемости молекулы H_2O в высоковозбужденных состояниях (301), (221) на 10% приводит к тому, что $S_1(b, \nu)$ увеличивается в 10–15 раз, а вклад в сдвиг центров линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ этого слагаемого может превышать 75% для линий полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$. При этом знак сдвига давлением неполярных молекул становится отрицательным.

Необходимо отметить, что игнорирование эффектов колебательного возбуждения (пренебрежение возрастающим вкладом от $S_1(b, \nu)$ (5) при увеличении поляризуемости H_2O в высоколежащих колебательных состояниях) может приводить к значительной ошибке в величине и знаке сдвига. В [14] расчеты сдвига центров некоторых линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ полосы $3\nu_1 + \nu_3$ проводились методами QFT (Quantum Fourier Transform) и ATK. Следует отметить, что ни один метод расчета не дает правильных результатов, если не учтен вклад в сдвиг от изотропной части поляризационных взаимодействий (5).

2. Результаты и обсуждение

В данной статье представлен расчет коэффициентов сдвига 186 линий поглощения H_2O полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ давлением азота, кислорода

и водяного пара. Для расчета использовался модифицированный метод ATK (1)–(5). Сдвиг центров линии H_2O давлением воздуха δ_{air} определялся по формуле

$$\delta_{\text{air}} = 0,79\delta_{\text{N}_2} + 0,21\delta_{\text{O}_2}. \quad (6)$$

Спектроскопические постоянные молекулы H_2O получены в [15] из решения обратной задачи при диагонализации эффективного вращательного гамильтониана Уотсона с использованием измеренных в [16] уровней энергии. При вычислении диагональных матричных элементов оператора дипольного момента учитывались случайные резонансы Ферми и Дарлинг–Деннисона, для этого использовались коэффициенты перемешивания колебательных волновых функций молекулы H_2O [15]. Средний дипольный момент молекулы H_2O для колебательных состояний (301), (221) рассчитан с использованием производных дипольного момента из [17]. Средние поляризуемости H_2O в колебательных состояниях (301), (221) определены из подгонки методом наименьших квадратов рассчитанных значений сдвига линий H_2O –воздух к измеренным [9]. Подгонка производилась по трем линиям данной полосы, сдвиги центров остальных линий полосы, а также сдвиги давлением других буферных газов (N_2 , O_2 , собственным давлением) рассчитывались с полученным значением поляризуемости. Средняя поляризуемость молекулы H_2O в колебательном состоянии (301) равна 15,90, в состоянии (221) – 15,94 (в ед. 10^{-25} см^3).

Результаты расчетов коэффициентов сдвига центров линий H_2O –воздух полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ представлены на рис. 2 и 3 вместе с экспериментальными значениями [18]. Средняя точность измерений составляет $0,003 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Среднеквадратическое отклонение расчетных значений от измеренных равно $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, стандартное отклонение не превышает 15% для 65% измерений.

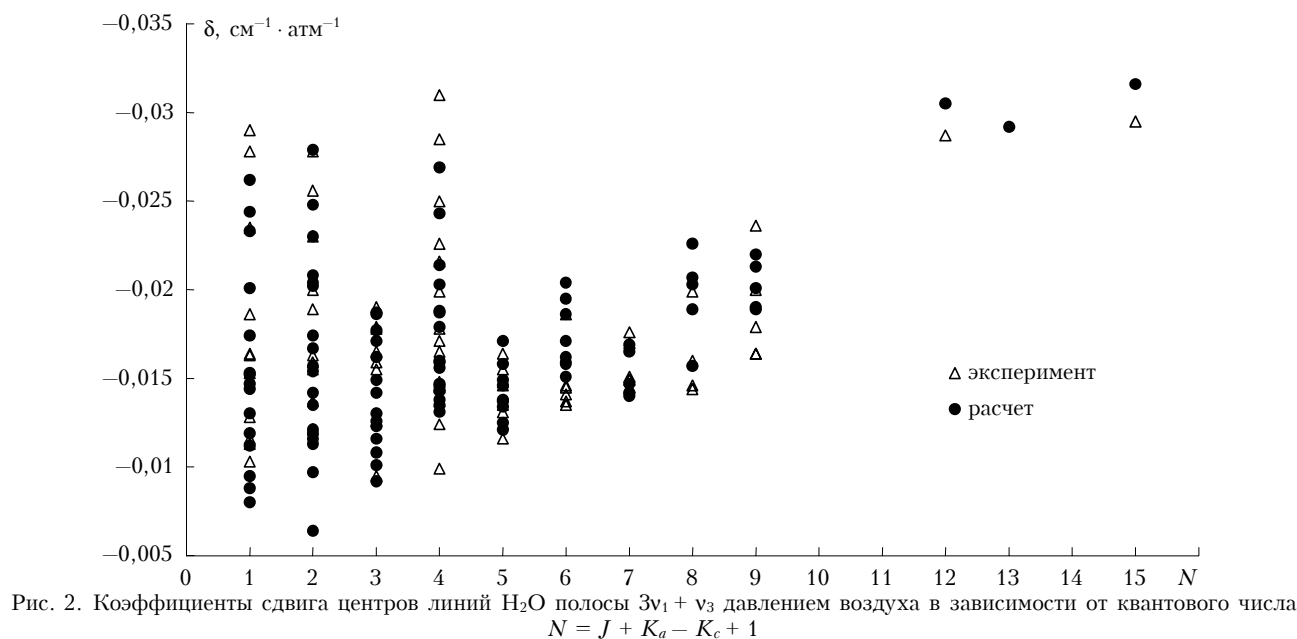


Рис. 2. Коэффициенты сдвига центров линий H_2O полосы $3\nu_1 + \nu_3$ давлением воздуха в зависимости от квантового числа $N = J + K_a - K_c + 1$