

УДК 539.19

Колебательная зависимость коэффициентов уширения и сдвига линий водяного пара давлением неона, криптона и ксенона

В.И. Стариков^{1, 2*}

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

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 22.06.2017 г.

Для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$ определена зависимость межмолекулярных потенциалов взаимодействия от колебательных квантовых чисел молекулы H_2O . При температуре $T = 296$ К вычислены коэффициенты уширения γ и сдвига δ линий для семи колебательных полос ν_1 , ν_2 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$ и $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ из диапазона поглощения от 640 до 9550 cm^{-1} . Для коэффициентов уширения γ предложена аналитическая формула, определяющая их вращательную и колебательную зависимости. Показано, что с возбуждением валентных мод колебаний в колебательной полосе коэффициенты уширения γ возрастают. Влияние изгибной моды колебаний на величину γ незначительно.

Ключевые слова: уширение линий, колебательная зависимость, водяной пар, неон, криптон, ксенон; line broadening, vibrational dependence, water vapor, neon, krypton, xenon.

Введение

Интерес к уширению спектральных линий молекулы H_2O давлением одноатомных газов (Ne, Ar, Kr и Xe) связан как с астрономическими задачами (в случае гелия), так и с тем, что соответствующие знания позволяют подробно исследовать силы взаимодействия между молекулой и атомом. Потенциал взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$ (A – атомы инертных газов) формируется главным образом поляризационными (дисперсионными + индукционными) силами. Эти силы можно изучать через коэффициенты уширения и сдвига спектральных линий молекулы H_2O . Для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ подобная задача решалась в [1–3]. В случае уширения линий водяного пара давлением гелия экспериментально и теоретически были изучены 17 колебательных полос поглощения, в случае уширения линий давлением аргона – 14. Было показано, что коэффициенты уширения γ и сдвига δ для колебательно-вращательных линий поглощения $(i) \rightarrow (f) \equiv (0, 0, 0) [J_i, K_{ai}, K_{ci}] \rightarrow (\nu_1, \nu_2, \nu_3) [J_f, K_{af}, K_{cf}]$ зависят от колебательных квантовых чисел ν_1 , ν_2 и ν_3 молекулы H_2O для одних и тех же вращательных квантовых чисел J , K_a , K_c из нижнего (i) и верхнего (f) состояний. С возбуждением валентных мод колебаний (т.е. с увеличением связанных с ними квантовых чисел ν_1 и ν_3) коэффициенты γ могут значительно возрастать. Возбуждение деформационной моды колебаний не приводит к существенному изменению коэффициентов γ и δ .

Кроме того, в работах [1–3] показано, что при уширении линий H_2O гелием в расчетах коэффициентов γ и δ необходимо учитывать колебательную зависимость как дальнедействующей, так и близкодействующей частей изотропного индукционно-дисперсионного потенциала. В случае же более тяжелого атома аргона колебательной зависимостью близкодействующей части такого потенциала можно пренебречь.

Цель настоящей работы – исследование колебательной зависимости коэффициентов уширения γ и сдвига δ линий поглощения молекулы H_2O в случае их уширения давлением неона, криптона и ксенона. Расчет проведен на основе учета колебательной зависимости дальнедействующей части эффективного изотропного индукционно-дисперсионного потенциала и колебательной зависимости эффективного анизотропного атом-атомного потенциала.

Эффективный потенциал взаимодействия для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$

Коэффициенты уширения γ и сдвига δ вычислялись полуклассическим методом Роббера–Бонами [4] с использованием колебательно-вращательных волновых функций молекулы H_2O , полученных для эффективного гамильтониана молекулы, и эффективного потенциала взаимодействия для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$. Эффективный потенциал взаимодействия был взят в виде суммы двух потенциалов

$$\tilde{V}_{eff}^{(n)}(\mathbf{r}) = \tilde{V}_{isot}^{(n)}(\mathbf{r}) + {}^{(n)}\tilde{V}_{eff}^{(aa)}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

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

где

$$\begin{aligned}\tilde{V}_{isot}^{(n)}(r) &= 4\tilde{\varepsilon}^{(n)} \left[-\frac{(\tilde{\sigma}^{(n)})^6}{r^6} + \frac{(\tilde{\sigma}^{(n)})^{12}}{r^{12}} \right] = \\ &= -\tilde{C}_6^{(n)}/r^6 + \tilde{C}_{12}^{(n)}/r^{12}\end{aligned}\quad (2)$$

– эффективный изотропный потенциал взаимодействия,

$$\begin{aligned}\tilde{C}_6^{(n)} &= 4\tilde{\varepsilon}^{(n)}(\tilde{\sigma}^{(n)})^6, \\ \tilde{C}_{12}^{(n)} &= 4\tilde{\varepsilon}^{(n)}(\tilde{\sigma}^{(n)})^{12},\end{aligned}\quad (3)$$

$\tilde{\varepsilon}^{(n)}$ и $\tilde{\sigma}^{(n)}$ определяют глубину потенциальной ямы и расстояние r (между атомом А и центром тяжести молекулы H_2O), при котором потенциал равен нулю. Потенциал

$${}^{(n)}\tilde{V}_{eff}^{(aa)}(r) = \sum_{l,\mu} D_\mu^l \sum_{t=0}^4 \left(-|_0^{\mu} c_t^l \frac{|^{\mu} \tilde{E}_m^{l,n}}{r^{6+t}} + |_0^{\mu} b_t^l \frac{|^{\mu} \tilde{D}_m^{l,n}}{r^{12+t}} \right) \quad (4)$$

– эффективный анизотропный потенциал, полученный в [5] для анизотропного атом-атомного потенциала из [6]. Символ (n) в формулах (1)–(4) означает, что потенциалы определены для заданного колебательного состояния $(n) \equiv (v_1, v_2, v_3)$ молекулы H_2O . В потенциале (4) $D_\mu^l \equiv D_{0,\mu}^l$ – вращательные матрицы, а b и c (с любыми индексами) – числовые коэффициенты, определенные в [6]. Величины $\tilde{C}_p^{(n)}$ ($p = 6, 12$) из (2), а также $|^{\mu} \tilde{E}_m^{l,n}$ и $|^{\mu} \tilde{D}_m^{l,n}$ из (4) зависят как от колебательного состояния (n) , так и от вращательных операторов J_α ($\alpha = x, y, z$), которые являются компонентами оператора углового момента \mathbf{J} относительно молекулярных осей H_2O , т.е.

$$\begin{aligned}\tilde{C}_p^{(n)} &= \tilde{C}_p(n) + C_p^{rot} = \\ &= \tilde{C}_p(n) + C_p^{(J)} \mathbf{J}^2 + C_p^{(K)} J_z^2 + C_p^{(xy)} (J_x^2 - J_y^2),\end{aligned}\quad (5)$$

$$\begin{aligned}|^{\mu} \tilde{D}_m^{l,n} &= |^{\mu} D_m^l(n) + |^{\mu} D_m^{l,rot} = |^{\mu} D_m^l(n) + |^{\mu} D_m^{l,(J)} \mathbf{J}^2 + \\ &+ |^{\mu} D_m^{l,(K)} J_z^2 + |^{\mu} D_m^{l,(xy)} (J_x^2 - J_y^2).\end{aligned}\quad (6)$$

Для $|^{\mu} \tilde{E}_m^{l,n}$ может быть выписано аналогичное соотношение. Все формулы для входящих в (5), (6) величин получены в [5]. Колебательная зависимость $\tilde{C}_p^{(n)}$ из изотропного потенциала (2) определяется выражением

$$\tilde{C}_p(n) = C_p(0) + \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \Delta C_{p,i}, \quad (7)$$

в котором

$$\Delta C_{p,i} = \frac{1}{2} \left(C_{p,ii} - \sum_k \frac{\phi_{ikk} C_{p,k}}{\omega_k} \right). \quad (8)$$

Здесь ω_k и ϕ_{ijk} – гармонические частоты и ангармонические кубические постоянные для внутримолекулярного силового поля молекулы H_2O [7]; $S_k^{\alpha\beta} = -B_k^{\alpha\beta} / \omega_k$ ($\alpha, \beta = x, y, z$), $B_k^{\alpha\beta}$ – вращатель-

ные производные [8, 9]; $C_{p,k}$ и $C_{p,ii}$ – производные из разложения функций

$$C_p(q) = C_{p,0} + \sum_i C_{p,i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{p,ij} q_i q_j + \dots \quad (9)$$

в ряд по нормальным координатам q_i . Колебательная зависимость $|^{\mu} \tilde{D}_m^{l,n}$ из анизотропного потенциала (3) определяется соотношениями

$$|^{\mu} D_m^l(n) = |^{\mu} D_m^l + \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \Delta |^{\mu} D_{m,i}^l, \quad (10)$$

$$\Delta |^{\mu} D_{m,i}^l = \frac{1}{2} \left(|^{\mu} D_{m,ii}^l - \sum_k \frac{\phi_{ikk} |^{\mu} D_{m,k}^l}{\omega_k} \right), \quad (11)$$

в которых $|^{\mu} D_{m,k}^l$ и $|^{\mu} D_{m,ij}^l$ ($m = 12 + t$) есть первые и вторые производные из разложения функций

$$|^{\mu} D_m^l(q) = |^{\mu} D_m^l(0) + \sum_i |^{\mu} D_{m,i}^l q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} |^{\mu} D_{m,ij}^l q_i q_j + \dots \quad (12)$$

Таким образом, для задания колебательной зависимости всех величин из эффективного потенциала взаимодействия (1) и вычисления на его основе колебательной зависимости коэффициентов уширения γ и сдвига δ необходимо знать производные из разложения (9), (12) и аналогичного разложения для $|^{\mu} E_m^l(q)$.

Потенциальные параметры и производные

Изотропный потенциал. Величины $\tilde{C}_p^{(n)}$ из эффективного изотропного потенциала (2) имеют две составляющие, т.е. $\tilde{C}_p^{(n)} = {}^{(n)}\tilde{C}_p^{(1)} + {}^{(2)}\tilde{C}_p$. Первая составляющая связана с индукционно-дисперсионным потенциалом взаимодействия, вторая – с изотропной частью атом-атомного потенциала [6]. Вторая часть потенциала не зависит от колебательных координат молекулы H_2O , а значит, от колебательного состояния (n) . Для дальнедействующей части $C_6^{(1)}(q)$ индукционно-дисперсионного потенциала взаимодействия известна связь

$$C_6^{(1)}(q) = [\mu^2(q) + 3/2u\alpha(q)]\alpha_2 \quad (13)$$

величины $C_6^{(1)}(q)$ с функцией дипольного момента $\mu(q)$ и с поляризуемостью молекулы $\alpha(q)$. В (13) $u = u_1 u_2 / (u_1 + u_2)$; α_2 есть поляризуемость атома А; u_1 и u_2 – энергии ионизации молекулы и атома соответственно. Производные для $\mu(q)$ и $\alpha(q)$ известны, они собраны в [10]. Использование этих производных, параметров u_1 , u_2 и α_2 из [11] позволяет рассчитать по формуле (13) производные $C_{6,k}$ и $C_{6,ij}$ для функции $C_6^{(1)}(q)$ для конкретных систем взаимодействия. Эти производные являются и производными для функции $C_6(q)$ из разложения (9).

Производные $C_{6,k}$ и $C_{6,ij}$, в свою очередь, позволяют по формуле (8) рассчитать коэффициенты $\Delta C_{6,i}$, определяющие колебательную зависимость эффективной величины $\tilde{C}_6^{(n)}$ из изотропного потенциала (2). В [10] определен оптимальный набор производных для функции $\alpha(q)$, дающий для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ значения коэффициентов $\Delta C_{6,i}$, наиболее близких к экспериментальным значениям этих коэффициентов. Оптимальный набор производных для $\alpha(q)$ дает оптимальный набор производных $C_{6,k}$ и $C_{6,ij}$.

Для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ оптимальные наборы производных приведены в [10], для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$ – в табл. 1. Здесь же представлены и коэффициенты $\Delta C_{6,i}$, вычисленные с этими производными и с использованием внутримолекулярного силового поля для H_2O из [7]. По сравнению с производными $C_{6,k}$ и $C_{6,ij}$ из [12] в оптимальных наборах производных из табл. 1 наибольшее отличие наблюдается для производных $C_{6,2}$ и $C_{6,22}$, связанных с деформационной модой колебания ν_2 в молекуле H_2O . Отличия других производных не важны при вычислении коэффициентов $\Delta C_{6,i}$.

Таблица 1

Производные для функции $C_6(q)$ (9) и коэффициенты $\Delta C_{6,i}$ (в $\text{Д}^2 \cdot \text{А}^3$), определяющие колебательную зависимость дальнедействующей части эффективного изотропного потенциала (2) и полученные для оптимального набора производных для поляризуемости $\alpha(q)$ из [10]

Параметр	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$
$C_{6,1}$	1,14	5,97	9,02
$C_{6,2}$	-0,22	-1,39	-2,26
$C_{6,11}$	0,09	0,47	0,70
$C_{6,22}$	0,27	1,39	2,08
$C_{6,12}$	0,011	0,07	0,11
$C_{6,33}$	0,107	0,57	0,86
$C_{6,22}$	1,13	5,93	8,95
$\Delta C_{6,1}$	0,32	1,70	2,56
$\Delta C_{6,2}$	0,06	0,27	0,38
$\Delta C_{6,3}$	0,35	1,85	2,81

Из табл. 1 видно, что коэффициенты $\Delta C_{6,i}$ ($i = 1, 3$) для валентных мод колебаний значительно больше, чем для деформационной моды ($i = 2$).

Для величины $C_{12}^{(1)}(q)$ из близкодействующей части индукционно-дисперсионного потенциала неизвестна связь с молекулярными параметрами H_2O . Поэтому нет возможности определить производные из разложения (9) для функции $C_{12}^{(1)}(q)$ и найти колебательную зависимость величины $\tilde{C}_{12}^{(n)}$. Ее значение бралось одинаковым для всех колебательных полос. Отметим, что для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$ зависимость $\tilde{C}_{12}^{(n)}$ от (n) необходимо учитывать, так как именно она приводит к положительным сдвигам линий поглощения молекулы H_2O в случае взаимодействия с гелием. Для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$ зависимость $\tilde{C}_{12}^{(n)}$ от (n) была определена из экспериментальных сдвигов линий [1–2]. Однако уже для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, как показано в [3], колебательной

зависимостью $\tilde{C}_{12}^{(n)}$ от (n) в эффективном изотропном потенциале (2) можно пренебречь. Сдвиги линий поглощения молекулы H_2O в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ в различных колебательных полосах отрицательны и хорошо определяются колебательной зависимостью $\tilde{C}_6^{(n)}$, т.е. коэффициентами $\Delta C_{6,i}$ из формулы (5). Поэтому предположение о том, что колебательной зависимостью величины $\tilde{C}_{12}^{(n)}$ из близкодействующей части эффективного изотропного потенциала (2) можно пренебречь оправдано для рассматриваемых систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$, в которых масса уширяющего атома A больше, чем масса гелия.

Анизотропный потенциал. Для определения производных ${}^{\text{H}}D_{m,i}^l$ и ${}^{\text{H}}D_{m,ij}^l$ из разложения (12) необходимо определить функции ${}^{\text{H}}D_m^l(q)$. Например, функции ${}^0D_{14}^0(q)$ и ${}^0D_{13}^0(q)$ имеют вид

$$\begin{aligned} {}^0D_{14}^0(q) &= \sum_i d_{iA} [r_i(q)]^2, \\ {}^0D_{13}^0(q) &= \sum_i d_{iA} r_i(q) \cos(\beta_i(q)). \end{aligned} \quad (14)$$

В них d_{iA} – потенциальные параметры, индекс i нумерует атомы в молекуле H_2O . Формулы (14) получаются из формул для ${}^0D_{14}^0$ и ${}^0D_{13}^0$, приведенных в [6], заменой расстояний r_i и углов β_i , определенных для равновесной конфигурации молекулы, на расстояния $r_i(q)$ и углы $\beta_i(q)$, определяемые для мгновенной конфигурации молекулы. При этом r_1 , r_2 и r_3 есть расстояния от центра тяжести молекулы G до атомов $1 \equiv \text{H}_1$, $2 \equiv \text{O}$ и $3 \equiv \text{H}_3$, а β_i – углы между осью Ox молекулярной системы координат и связями GH_1 , GO и GH_3 (молекула лежит в плоскости xOz , а ось Ox – это ось симметрии в равновесной конфигурации молекулы). Для равновесной конфигурации $\beta_2 = 0$ и $\beta_1 = \beta_3$. Расстояния $r_i(q)$ и углы $\beta_i(q)$ находятся с помощью матрицы L , элементы которой L_{ik}^α , в свою очередь, через соотношение

$$r_{i\alpha} = r_{i\alpha}^0 + \sum_k L_{ik}^\alpha q_k \quad (15)$$

определяют мгновенные декартовы координаты $r_{i\alpha}$ i -го атома, $\alpha = x, y, z$. В (15) $r_{i\alpha}^0$ – равновесные значения для $r_{i\alpha}$; $L_{ik}^\alpha = m_i^{-1/2} l_{ik}^\alpha (\hbar/4\pi^2 c \omega_k)^{1/2}$, m_i – масса атома i , l_{ik}^α – коэффициенты перехода от массово-зависимых декартовых координат $m_i^{1/2} (r_{i\alpha} - r_{i\alpha}^0)$ к нормальным координатам $Q_k = (\hbar/4\pi^2 c \omega_k)^{1/2} q_k$, а ω_k – частоты нормальных колебаний (см., например, [8, 9]). Коэффициенты L_{ik}^α были вычислены с помощью формул для коэффициентов l_{ik}^α [9, 13]; равновесные значения $r_{i\alpha}^0$ также известны из [9, 13]. Подстановка (15) в формулы для параметров

$$\begin{aligned} r_i^2 &= [(r_{ix})^2 + (r_{iz})^2], \\ r_i \cos(\beta_i) &= |r_{ix}|, \end{aligned} \quad (16)$$

которые определены для мгновенной конфигурации молекулы, приводит к разложениям

$$\begin{aligned}
r_1^2(q) &= 0,8440 + 0,1189q_1 + 0,004188q_1^2 + \\
&+ 0,01068q_2 + 0,00070q_1q_2 + 0,0094q_2^2 + 0,00396q_3^2 - \\
&- 0,115q_3 - 0,008q_1q_3 - 0,00005q_2q_3, \\
r_3^2(q) &= 0,8440 + 0,1189q_1 + 0,004188q_1^2 + 0,01068q_2 + \\
&+ 0,00070q_1q_2 + 0,0094q_2^2 + 0,00396q_3^2 + \\
&+ 0,115q_3 + 0,008q_1q_3 + 0,00005q_2q_3, \\
r_2^2(q) &= 0,004236 + 0,0006q_1 + 0,000021q_1^2 - \\
&- 0,00124q_2 - 0,000088q_1q_2 + 0,000091q_2^2 + 0,000040q_3^2, \\
r_1(q)\cos[\beta_1(q)] &= 0,5207 + 0,03688q_1 - \\
&- 0,07644q_2 - 0,0385q_3, \\
r_3(q)\cos[\beta_3(q)] &= 0,5207 + 0,03688q_1 - \\
&- 0,07644q_2 + 0,0385q_3, \\
r_2(q)\cos[\beta_2(q)] &= -0,0651 - 0,00461q_1 + 0,00955q_2.
\end{aligned} \tag{17}$$

Знак минус в последнем выражении из (17) выбран, чтобы согласовать определение углов β_i (для $q_k = 0$) с определением β_i из [5]. Подстановка (17) в формулы для ${}^{|l|}D_m^l(q)$ (14) дает производные ${}^{|l|}D_m^l(0)$, ${}^{|l|}D_{m,k}^l$ и ${}^{|l|}D_{m,kj}^l$ из разложения (12). Эти производные зависят от энергетических параметров d_{HA} и d_{OA} и здесь не приводятся.

Таким образом, для определения колебательной зависимости всех величин из эффективного потенциала взаимодействия (1) необходимо задать значения этих величин для потенциала, который соответствует основному колебательному состоянию ($n = 0$), т.е. задать параметры $\tilde{C}_6^{(n=0)}$ и $\tilde{C}_{12}^{(n=0)}$ (или $\tilde{\epsilon}^{(n=0)}$ и $\tilde{\sigma}^{(n=0)}$) из изотропного потенциала (2) и потенциальные параметры e_{HA} , e_{OA} , d_{HA} и d_{OA} из анизотропного атом-атомного потенциала. Далее колебательная зависимость $\tilde{C}_6^{(n)}$ вычисляется по формулам (7), (8) (величины $\tilde{C}_{12}^{(n)} = \tilde{C}_{12}^{(n=0)}$ для всех n), а колебательная зависимость ${}^{|l|}E_m^{l,n}$ и ${}^{|l|}D_m^{l,n}$ вычисляется по формулам (10), (11). Никаких дополнительных параметров не требуется.

Наборы потенциальных параметров для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$ представлены в [12]. Они находились из условия наилучшего совпадения вычисленных и экспериментальных коэффициентов уширения γ , определенных в [14, 15] для полосы ν_2 . При этом условии достигается минимум величины

$$rms_\gamma = \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{(\gamma_i(\text{выч.}) - \gamma_i(\text{экс.}))^2}{N} \right\}^{1/2}, \tag{18}$$

в которой N — число используемых экспериментальных данных. В [12] отмечено, что потенциальные параметры определяются неоднозначно из условия минимума величины rms_γ . В настоящей работе дополнительно к наборам из [12] были заданы

наборы потенциальных параметров, в которых e_{OA} , d_{HA} и d_{OA} рассчитывались по комбинационным правилам [16] из известных значений e_{OO} , d_{HH} , d_{OO} [17] и e_{AA} , d_{AA} для чистых компонент, а три параметра (e_{HA} , $\epsilon \equiv \tilde{\epsilon}^{(n=0)}$ и $\sigma \equiv \tilde{\sigma}^{(n=0)}$) подбирались из условия минимума величины rms_γ (18) (табл. 2). Качество восстановления экспериментальных значений γ такое же, что и полученное ранее в [12], поэтому для сравнения вычисленных и экспериментальных значений γ для линий полосы ν_2 молекулы H_2O , взаимодействующей с неоном, криптоном и ксеноном, может быть использована табл. 1 из [12].

Таблица 2

Параметры атом-атомного потенциала систем $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$, определенные из коэффициентов уширения γ для линий поглощения полосы ν_2 молекулы H_2O

Параметр	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$
$\epsilon/k_B, \text{K}$	25,0	40,0	150,0
$\sigma, \text{Å}$	3,36	3,76	3,85
e_{HH}	0,0	0,0	0,0
e_{OH}	13,5	67,4	118,0
d_{HH}	1778,0	22356,0	63734,0
d_{OH}	7635,0	87570,0	23895,0
rms_γ	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Параметры e_{HH} , e_{OH} и d_{HH} , d_{OH} даны в 10^{-12} эрг $\cdot \text{Å}^6$ и 10^{-12} эрг $\cdot \text{Å}^{12}$; rms_γ — в $\text{см}^{-1}/\text{атм}$. Другие наборы параметров рассмотрены в [12].

Результаты вычислений колебательной зависимости γ и δ

Помимо экспериментальных данных по коэффициентам уширения γ для полосы ν_2 [14, 15], имеются данные по этим коэффициентам для вращательной линии $[2\ 2\ 0] \rightarrow [3\ 1\ 3]$ в случае уширения неоном ($\gamma(\text{экс.}) = 0,0265 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$) и криптоном ($\gamma(\text{экс.}) = 0,0598 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$) [18], для пяти линий из колебательных полос ν_1 и ν_3 [19] в случае уширения ксеноном и одной линии из колебательной полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ [20] в случае уширения неоном, криптоном и ксеноном. Этих данных крайне мало для того, чтобы проверить предложенную процедуру вычислений колебательной зависимости рассматриваемых коэффициентов.

Для проверки были выбраны шесть линий H_2O ($[2\ 1\ 1] \leftarrow [3\ 1\ 2]$, $[5\ 4\ 1] \leftarrow [5\ 4\ 2]$, $[8\ 1\ 7] \leftarrow [7\ 1\ 6]$, $[4\ 3\ 1] \leftarrow [4\ 3\ 2]$, $[5\ 0\ 5] \leftarrow [4\ 0\ 4]$, $[6\ 1\ 6] \leftarrow [5\ 1\ 5]$), для которых коэффициенты γ и δ определены экспериментально для трех или четырех колебательных полос в случае их уширения аргоном [3]. Далее для этих линий был проведен расчет коэффициентов γ и δ , при этом колебательная зависимость параметра $\tilde{C}_6^{(n)}$ из изотропной части потенциала (2) вычислялась по формулам (7), (8), а колебательная зависимость потенциальных параметров из анизотропной части потенциала вычислялась по формулам (14) через колебательную зависимость расстоя-

ний $r_i(q)$ и углов $\beta_i(q)$ (см. формулы (16), (17)). Базовые потенциальные параметры, от которых проводился расчет их колебательной зависимости (т.е. параметры, определенные для основного колебательного состояний молекулы H_2O), приведены в [3]. По такой же методике был проведен расчет коэффициентов γ и δ для этих линий, но в случае их уширения Ne, Kr, Xe. Для этих партнеров по столкновению базовые потенциальные параметры представлены в табл. 2. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены вычисленные коэффициенты γ и δ для линии $[8\ 1\ 7] \leftarrow [7\ 1\ 6]$ молекулы H_2O , взаимодействующей с различными газами.

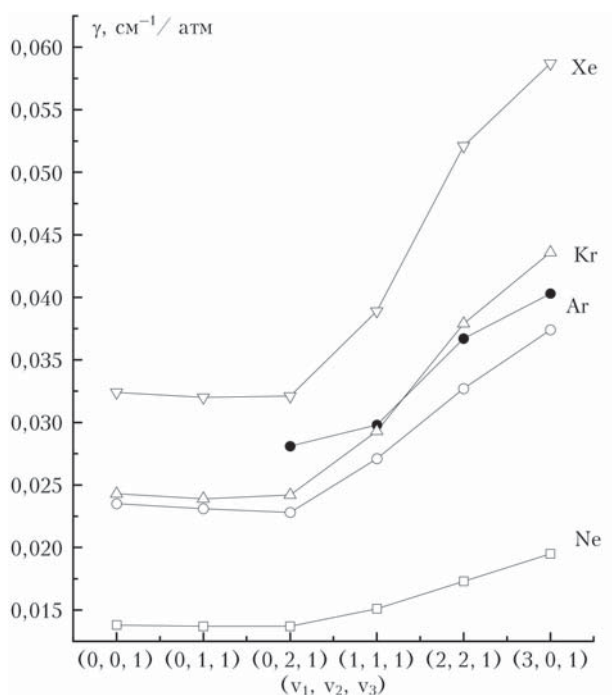


Рис. 1. Коэффициенты уширения γ , вычисленные для линии (v_1, v_2, v_3) $[8\ 1\ 7] \leftarrow (0, 0, 0)$ $[7\ 1\ 6]$ молекулы H_2O в случае уширения различными газами (темными символами отмечены экспериментальные значения γ [3] в случае уширения линии аргоном)

Здесь же для сравнения представлены и экспериментальные значения коэффициентов в случае уширения этой линии аргоном. Эти рисунки показывают, что в предложенном методе колебательная зависимость коэффициентов γ и δ в случае ушире-

ния аргоном восстанавливается верно. В случае уширения линии криптоном и ксеноном колебательная зависимость коэффициента γ более сильная, чем в случае уширения линии аргоном и неонем. То же относится и к коэффициентам сдвига.

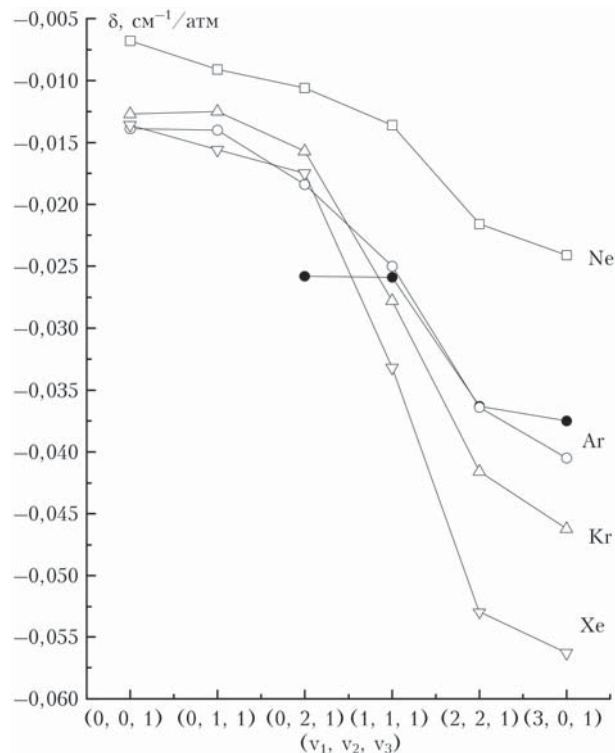


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но для коэффициентов сдвига δ

На следующем этапе были вычислены коэффициенты γ и δ для линий с $J_i, K_{ai} \leq 10, \Delta K = |K_{ai} - K_{af}| \leq 3$ из семи колебательных полос молекулы H_2O , а именно $v_1, v_2, v_3, v_1 + v_2, v_2 + v_3, 2v_2$ и $v_1 + v_2 + v_3$, в случае уширения линий неонем, криптоном и ксеноном. Отдельные вычисления проведены для полос $2v_1, 2v_3$ и $v_1 + 3v_3$.

В табл. 3 представлены вычисленные и экспериментальные значения для коэффициентов уширения γ и сдвига δ для пяти линий из колебательных полос v_1 и v_3 [19] в случае их уширения ксеноном, а в табл. 4 — аналогичные данные для линии $[4\ 1\ 4] \rightarrow [5\ 1\ 5]$ из полосы $v_1 + 3v_3$ в случае ее уширения тремя рассматриваемыми газами.

Таблица 3

Экспериментальные [19] и вычисленные коэффициенты уширения γ и сдвига δ (см⁻¹/атм) для пяти линий H_2O из колебательных полос v_1 и v_3 в случае их уширения Xe

Полоса	ν, cm^{-1}	$J\ K_a\ K_c$	$J''\ K_a''\ K_c''$	γ (экс.)	γ (выч.)	δ (экс.)	δ (выч.)
ν_1	3466,89	9 0 9	8 1 8	0,022	0,025	-0,031	-0,017
ν_1	3496,62	6 2 5	5 1 4	0,055	0,053	-0,020	-0,031
ν_3	3523,14	9 2 7	8 2 6	0,046	0,041	-0,023	-0,029
ν_3	3527,50	8 5 4	7 5 3	0,031	0,031	-0,028	-0,027
ν_1	3544,16	3 2 2	2 1 1	0,056	0,071	-0,020	-0,024

Примечание. Вращательные квантовые числа с двумя штрихами относятся к нижнему колебательному состоянию.

Таблица 4

Экспериментальные [20] и вычисленные коэффициенты уширения γ и сдвига δ ($\text{см}^{-1}/\text{атм}$) линии поглощения [4 1 4] \rightarrow [5 1 5] из полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ молекулы H_2O давлением Ne, Kr и Xe

Буферный газ	γ (экс.)	γ (выч.)	δ (экс.)	δ (выч.)
Ne	0,027	0,024	-0,005	-0,020
Kr	0,075	0,073	-0,043	-0,045
Xe	0,093	0,080	-0,043	-0,055

Для вращательной линии [2 2 0] \rightarrow [3 1 3] в случае ее уширения неона γ (выч.) = 0,024 $\text{см}^{-1}/\text{атм}$, криптоном — γ (выч.) = 0,043 $\text{см}^{-1}/\text{атм}$.

Совпадение вычисленных и экспериментальных значений коэффициентов γ и δ в целом удовлетворительное, хотя в случае уширения ксеноном для двух линий (последние строчки в табл. 3 и 4) значения γ восстанавливаются плохо. Причина такого плохого восстановления пока непонятна.

Вычисленная колебательная зависимость среднего по полосе значения сдвига линий, определенного как

$$\langle \delta \rangle = \sum_{i=1}^N \delta_i, \quad (19)$$

может быть представлена (в $\text{см}^{-1}/\text{атм}$) как

$$\begin{aligned} \langle \delta(\text{Ne}) \rangle &= -0,005\nu_1 - 0,0013\nu_2 - 0,0052\nu_3, \\ \langle \delta(\text{Kr}) \rangle &= -0,0125\nu_1 - 0,0026\nu_2 - 0,00957\nu_3, \\ \langle \delta(\text{Xe}) \rangle &= -0,049\nu_1 - 0,0044\nu_2 - 0,0147\nu_3. \end{aligned} \quad (20)$$

В формуле (19) N — количество используемых в усреднении для данной колебательной полосы значений коэффициентов сдвига. Для полос $2\nu_1$ и $2\nu_3$ $N = 23$, для полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ $N = 78$, для остальных полос N изменялось от 400 до 500 в зависимости от типа полосы. В формулах (20) в круг-

лых скобках указан буферный газ. Согласно (20) среднее значение $\langle \delta(\text{Kr}) \rangle \approx -0,42 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ в полосе $3\nu_1 + \nu_3$, что близко к среднему значению $0,445 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, полученному в [20].

Коэффициенты γ , вычисленные для семи колебательных полос H_2O — ν_1 , ν_2 , ν_3 , $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ — и каждого уширяющего газа, могут быть представлены с помощью аналитической формулы

$$\begin{aligned} \gamma(\text{sur}) &= x_2 \{ 1 / \cosh[x_3(K_i - x_4)] + \\ &+ 1 / \cosh[x_3(K_f - x_4)] \}, \end{aligned} \quad (21)$$

где $K \equiv K_a$, а x_k зависит от вращательных квантовых чисел J_i и J_f :

$$\begin{aligned} x_2 &= (x_{20} + x_{21} |K_{ci} - K_{cf}| + x_{22} |K_{ai} - K_{af}|) \times \\ &\times (1 + t_{21} \cdot \nu_1 + t_{22} \cdot \nu_2 + t_{23} \cdot \nu_3) / \\ &/ \cosh[x_{23}(J_i + J_f) + x_{24}(J_i + J_f)^2], \end{aligned} \quad (22)$$

для $k = 3, 4$

$$x_k = [x_{k0} + x_{k1}(J_i + J_f)]. \quad (23)$$

По сравнению с формулой для $\gamma(\text{sur})$ из [12] в предложенную модель введено дополнительное слагаемое с параметром x_{22} . Коэффициенты t_{2j} ($j = 1, 2, 3$) в (22) отвечают за колебательную зависимость коэффициентов γ . Все параметры из модели $\gamma(\text{sur})$ (21)–(23) были определены методом наименьших квадратов из подгонки выражений (21)–(23) к коэффициентам γ , вычисленным для рассматриваемых семи полос молекулы H_2O . Для каждой из систем H_2O –Ne, H_2O –Kr, H_2O –Xe параметры приведены в табл. 5.

Табл. 6 дает представление о том, с какой точностью аналитическая модель (21)–(23) восстанавливает известные экспериментальные данные.

Таблица 5

Параметры модели $\gamma(\text{sur})$ (21)–(23), определенные из коэффициентов γ , вычисленных для линий с $J_i, K_{ai} \leq 10$, $\Delta K = |K_{ai} - K_{af}| \leq 3$ из семи колебательных полос молекулы H_2O , в случае уширения линий давлением Ne, Kr и Xe; $T = 296 \text{ K}$

Параметр	Ne	Kr	Xe
x_{20}	0,1089(13) $\cdot 10^{-1}$	0,1706 (23) $\cdot 10^{-1}$	0,2241(44) $\cdot 10^{-1}$
x_{21}	0,9795(611) $\cdot 10^{-3}$	0,1806 (99) $\cdot 10^{-2}$	0,2882(209) $\cdot 10^{-2}$
x_{22}	0,1438(74) $\cdot 10^{-2}$	0,2330(82) $\cdot 10^{-2}$	0,4317(236) $\cdot 10^{-2}$
x_{23}	0,9968(199) $\cdot 10^{-1}$	0,8476(220) $\cdot 10^{-1}$	0,9818(285) $\cdot 10^{-1}$
x_{24}	-0,1180(72) $\cdot 10^{-2}$	-0,1256(73) $\cdot 10^{-2}$	-0,15011(96) $\cdot 10^{-2}$
x_{30}	0,2838(1562)	0,2389(162)	0,0
x_{31}	-0,2411(738) $\cdot 10^{-2}$	0,5433(767) $\cdot 10^{-2}$	0,1201(33) $\cdot 10^{-1}$
x_{40}	0,0	0,0	0,0
x_{41}	0,1753(29)	0,1822(13)	0,1748(28)
t_{21}	0,07252(253)	0,211(19)	0,1395 (39)
t_{22}	0,0	0,0	0,0204 (394)
t_{23}	0,07962(283)	0,210(19)	0,1971 (43)

Примечание. Параметры x_{20} , x_{21} и x_{22} имеют размерность $\text{см}^{-1}/\text{атм}$, остальные параметры безразмерны. В скобках указана погрешность определения параметра для последних значащих цифр.

Экспериментальные и вычисленные по аналитической модели (21)–(23) коэффициенты уширения γ ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) для линий поглощения полосы ν_2 , вращательной полосы и колебательных полос ν_1 и ν_3 молекулы H_2O в случае их уширения давлением Ne, Kr и Xe

$\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$					$\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$				
ν , см^{-1}	(0,1,0) $J K_a K_c$	(0,0,0) $J K_a K_c$	$\gamma(\text{экс.})$	$\gamma(\text{sur})$	ν , см^{-1}	(0,1,0) $J K_a K_c$	(0,0,0) $J K_a K_c$	$\gamma(\text{экс.})$	$\gamma(\text{sur})$
2065,018	9 6 4	8 5 3	0,010	0,0108	1956,2330	4 4 1	3 1 2	0,0404	0,0399
2115,016	9 7 2	8 6 3	0,0085	0,0093	1976,1980	5 4 2	4 1 3	0,0412	0,0377
2114,983	9 7 3	8 6 2	0,0075	0,0093	1859,8650	5 4 1	4 3 2	0,0235	0,0300
2046,516	10 5 5	9 4 6	0,0109	0,0111	1856,2600	6 4 2	6 1 5	0,0370	0,0388
2087,408	10 6 5	9 5 4	0,0107	0,0102	2026,6020	7 4 4	6 1 5	0,0331	0,0327
2078,568	11 5 6	10 4 7	0,0105	0,0103	2137,2230	8 5 4	7 2 5	0,0341	0,0297
1892,598	12 2 10	11 3 9	0,0075	0,0091	2097,3670	9 3 7	8 0 8	0,0241	0,0258
1879,599	13 2 12	12 1 11	0,0044	0,0073	2081,8730	10 3 7	9 2 8	0,0329	0,0227
1914,582	13 2 11	12 3 10	0,0056	0,0082	2139,3280	10 7 4	9 6 3	0,0149	0,0153
1897,521	14 2 13	13 1 12	0,0033	0,0066	1949,2497	11 4 8	10 3 7	0,0280	0,0224
1864,057	15 0 15	14 1 14	0,0037	0,0051	1892,5980	12 4 9	11 3 8	0,0239	0,0208
1879,019	16 0 16	15 1 15	0,0021	0,0047	1957,6554	12 2 10	11 3 9	0,0143	0,0181
	(0,0,0)	(0,0,0)			1879,5990	13 2 12	12 1 11	0,0094	0,0107
	2 2 0	3 1 3	0,0265	0,0268	1914,5816	13 2 11	12 3 10	0,0108	0,0159
$\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$					(0,0,0)	(0,0,0)			
ν , см^{-1}	(0, 1, 0) $J K_a K_c$	(0, 0, 0) $J K_a K_c$	$\gamma(\text{экс.})$	$\gamma(\text{sur})$		2 2 0	3 1 3	0,0598	0,0452
1379,745	2 0 2	3 3 1	0,0734	0,0703	1897,5212	14 2 13	13 1 12	0,0041	0,0102
1390,522	5 1 4	5 4 1	0,0534	0,0644	1897,3720	14 3 12	13 2 11	0,0091	0,0138
1225,086	6 0 6	7 3 5	0,0483	0,0481	1937,9460	14 1 13	13 2 12	0,0044	0,0102
1338,286	7 0 7	7 3 4	0,0632	0,0524	1879,0190	16 0 16	15 1 15	0,0045	0,0048
1378,493	7 1 6	7 4 3	0,0449	0,0530					
$\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$					ν , см^{-1}	(0,1,0) $J K_a K_c$	(0,0,0) $J K_a K_c$	$\gamma(\text{экс.})$	$\gamma(\text{sur})$
1198,178	7 1 7	8 2 6	0,0559	0,0344					
1288,886	8 5 3	9 6 4	0,0227	0,0284	1361,796	11 2 10	12 1 11	0,0123	0,0211
1403,462	9 3 7	10 2 8	0,0278	0,0294	1369,953	12 0 12	12 1 11	0,0152	0,0160
1280,047	9 4 5	10 5 6	0,0307	0,0288	1369,828	12 1 12	12 2 11	0,0129	0,0196
1266,668	9 6 3	10 7 4	0,0219	0,0235	1317,616	13 1 13	14 0 14	0,0076	0,0117
1382,062	10 3 8	11 2 9	0,0214	0,0267	1317,610	13 0 13	14 1 14	0,0067	0,0117
1390,758	11 1 11	11 2 10	0,0168	0,0227		(1,0,0)	(0,0,0)		
1411,323	10 4 7	11 3 8	0,0334	0,0279	3466,89	9 0 9	8 1 8	0,022	0,032
					3496,62	6 2 5	5 1 4	0,055	0,042
					3544,16	3 2 2	2 1 1	0,056	0,061
						(0,0,1)	(0,0,0)		
					3496,62	9 2 7	8 2 6	0,046	0,032
					3527,50	8 5 4	7 5 3	0,031	0,032

Примечание. Экспериментальные данные для полосы ν_2 взяты из [14, 15], для полос ν_1 и ν_3 из [19] и для вращательной полосы – из [18].

Обсуждение результатов

Для выявления особенностей колебательной зависимости уширения линий водяного пара разными газами были выбраны две серии линий. Первая серия $[J K_a = 0 K_c = J] \rightarrow [J + 1 K_a = 1 K_c = J + 1]$ позволяет исследовать колебательную зависимость γ для линий с разными J и фиксированным значением квантового числа $K_{ai} = 0$, а вторая серия

$[J = 9 K_a K_c = 10 - K_a] \rightarrow [J = 10 K_a + 1 K_c = 9 - K_a]$ – колебательную зависимость γ для линий с различным K_{ai} при фиксированном $J_i = 9$. При больших J в 1-й серии и больших K_a во 2-й полуширина линии γ становится малой; эти линии относятся к узким линиям и в них наиболее ярко проявляется столкновительный эффект сужения.

Уширение неона. На рис. 3, 4 приведены зависимости коэффициентов γ от вращательных кван-

товых чисел J (в 1-й серии линий) и K_a (во 2-й серии), вычисленные для трех колебательных полос $(0, 0, 0) \rightarrow (v_1, v_2, v_3)$.

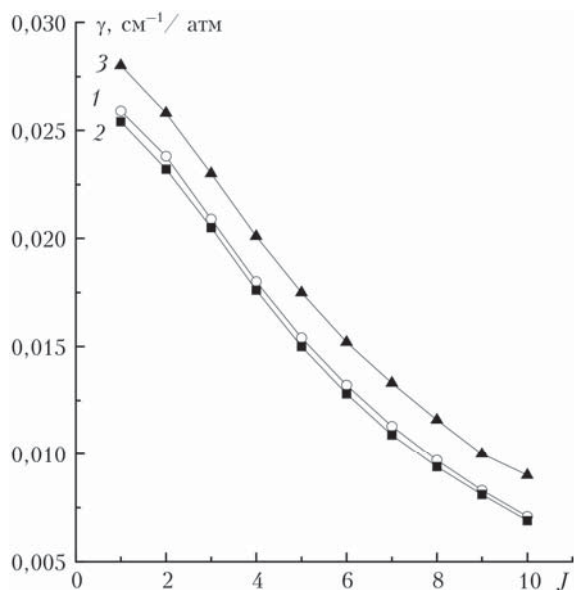


Рис. 3. Вычисленная зависимость коэффициентов уширения γ для линий $[JK_a = 0K_c = J] \rightarrow [J + 1K_a = 1K_c = J + 1]$ от квантового числа J для трех колебательных полос молекулы H_2O в случае уширения линий неонам (1, 2, 3 — полосы $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 0, 0)$; $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 2, 0)$; $(0, 0, 0) \rightarrow (2, 0, 0)$ соответственно)

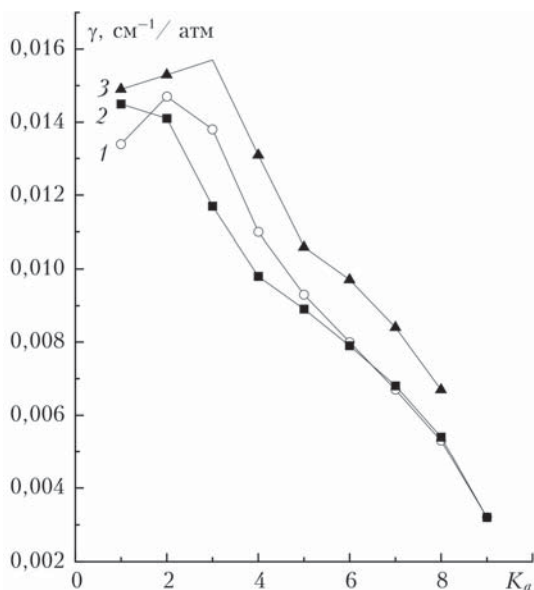


Рис. 4. Вычисленная зависимость коэффициентов уширения γ для линий $[J = 9K_aK_c = 10 - K_a] \rightarrow [J = 10K_a + 1K_c = 9 - K_a]$ от квантового числа K_a для трех колебательных полос молекулы H_2O в случае уширения линий неонам (1, 2, 3 — полосы $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 0, 0)$; $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 2, 0)$; $(0, 0, 0) \rightarrow (2, 0, 0)$ соответственно)

Видно, что возбуждение изгибной моды колебаний (с ней связано колебательное квантовое число v_2) в молекуле H_2O для большинства линий ведет к незначительному изменению коэффициентов γ .

Возбуждение валентной моды колебаний (квантовое число v_1) сильно увеличивает коэффициенты γ .

Уширение криптоном и ксеноном. Коэффициенты уширения γ , вычисленные для линий с одним и тем же набором вращательных квантовых чисел из нижнего и верхнего состояний в колебательных полосах $(0, 0, 0) \rightarrow (v_1, v_2, v_3)$, возрастают с увеличением квантовых чисел v_1 и v_3 , связанных с валентными модами колебаний. На рис. 5–8 показаны зависимости коэффициентов уширения γ от вращательных квантовых чисел J и K_a для двух обсуждаемых серий линий, вычисленных для различных колебательных полос в случае уширения криптоном и ксеноном.

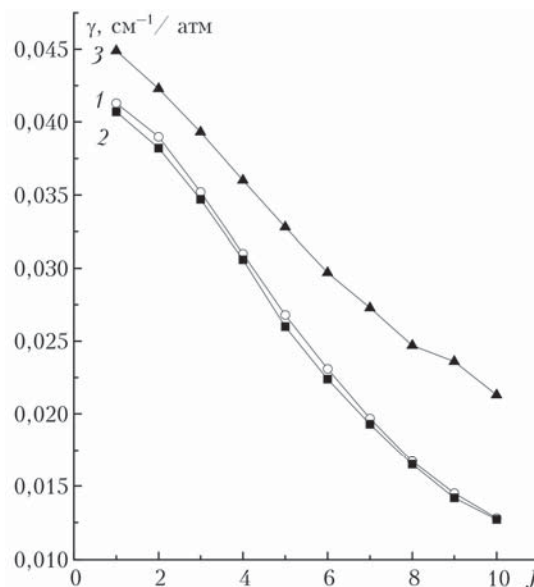


Рис. 5. То же, что и на рис. 3, но для случая уширения криптоном

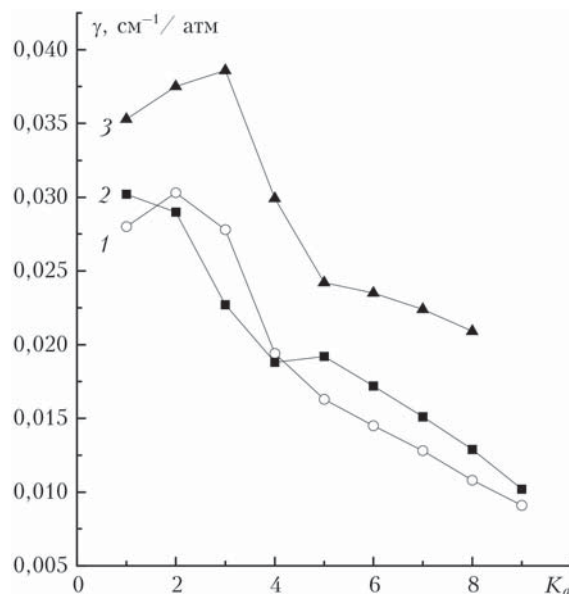


Рис. 6. То же, что и на рис. 4, но для случая уширения криптоном

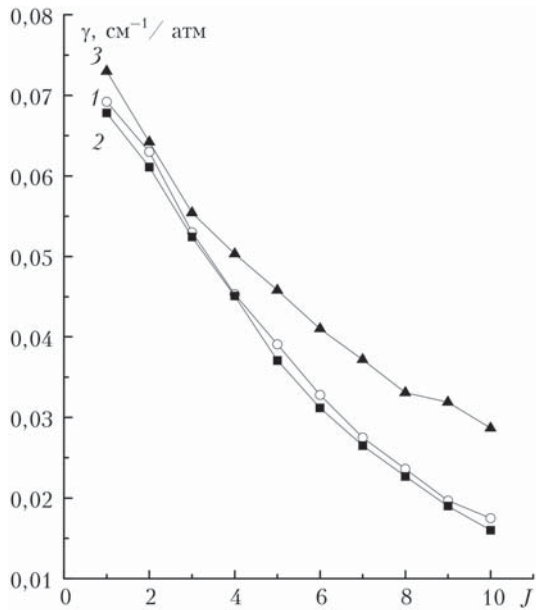


Рис. 7. То же, что и на рис. 3, но для случая уширения ксеноном

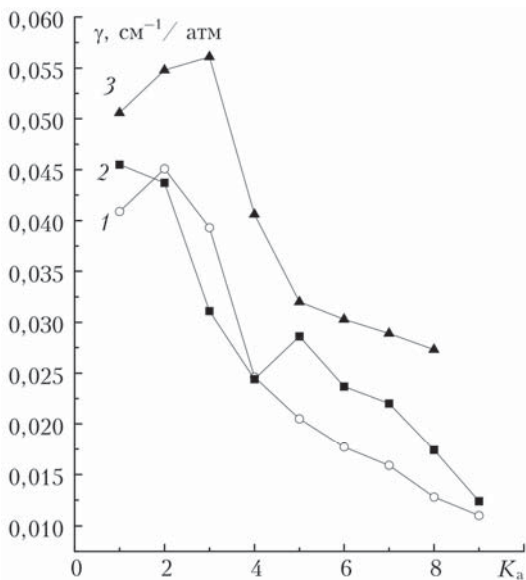


Рис. 8. То же, что и на рис. 4, но для случая уширения ксеноном

Из рис. 5–8 видно, что увеличение γ с увеличением квантового числа v_1 более заметно в случае уширения линий криптоном и ксеноном, чем в случае уширения линий неонам. Коэффициенты уширения γ для некоторых линий (большие K_a) в случаях криптона и ксенона увеличиваются почти в 2 раза при двукратном возбуждении валентной моды (полосы $2v_1, 2v_3$).

Упрощенная схема расчета колебательной зависимости коэффициентов уширения

В предложенной выше схеме колебательная зависимость анизотропного атом-атомного потенциала

определяется колебательной зависимостью эффективных величин ${}^{|l|}\tilde{E}_m^{l,n}$ и ${}^{|l|}\tilde{D}_m^{l,n}$ из (4), которая вычисляется по формулам (10), (11) с использованием первых и вторых производных из разложения (12). Последние в конечном счете вычисляются с помощью разложений (17). Входными параметрами для расчета γ и δ являются потенциальные параметры плюс параметры $r_h = r_1 = r_3 = 0,9197 \text{ \AA}$, $r_o = r_2 = 0,0656 \text{ \AA}$ (расстояния ГН от центра тяжести G молекулы до атомов Н) и угол $\beta = 55,29^\circ$ (угол между осью симметрии молекулы до связи ГН) для равновесной конфигурации молекулы. С некоторой потерей точности при вычислении γ и δ эту схему можно упростить: непосредственно из формул (10), (11), в которых производные от D функций необходимо заменить на производные из (17), можно определить

$$r_h^2(n) \equiv \langle n|r_h^2|n\rangle = r_h^2 + 0,032v_1 + 0,0054v_2 + 0,032v_3,$$

$$r_o^2(n) \equiv \langle n|r_o^2|n\rangle = r_o^2 + 0,0002v_1 - 0,00008v_2 + 0,0003v_3,$$

$$\langle n|r_h \cos(\beta)|n\rangle = r_h \cos(\beta) + 0,01v_1 - 0,01v_2 + 0,015v_3,$$

$$\langle n|r_o \cos(\beta_2)|n\rangle = r_o - 0,0014v_1 + 0,0013v_2 - 0,0019v_3$$

(24)

и из этих формул вычислить $r_h(n) \approx [r_h^2(n)]^{1/2}$, $r_o(n) \approx [r_o^2(n)]^{1/2}$, $\langle n|\cos(\beta_1)|n\rangle \approx 0,5207/r_h(n)$. В этом случае входными параметрами для расчета γ и δ для каждой колебательной полосы будут зависящие от n параметры $r_h(n)$, $r_o(n)$ и $\langle n|\cos(\beta)|n\rangle$ мгновенной конфигурации молекулы плюс потенциальные параметры. Никаких дополнительных расчетов для ${}^{|l|}\tilde{E}_m^{l,n}$ и ${}^{|l|}\tilde{D}_m^{l,n}$ проводить не требуется. Упрощенная схема протестирована при расчете коэффициентов γ для полосы $2v_1$ в случае уширения линий ксеноном. В этой схеме максимальное изменение γ в 6% получено для линий с вращательным квантовым числом $K_{ai} = 9$.

Заключение

В работе проведен расчет коэффициентов уширения γ и сдвигов δ линий поглощения различных колебательных полос молекулы H_2O , взаимодействующей с неонам, криптоном и ксеноном, с использованием полуклассического метода и эффективного потенциала взаимодействия, зависящего от колебательного состояния, в котором находится молекула H_2O . Часть параметров потенциала была вычислена по комбинационным правилам [16], другая часть была найдена из условия наилучшего описания экспериментальных коэффициентов уширения γ , известных для полосы v_2 [14, 15]. С этими значениями была определена колебательная зависимость всех величин из эффективного потенциала взаимодействия.

Коэффициенты γ и δ для линий с вращательными квантовыми числами J_i , $K_{ai} \leq 10$, $\Delta K = |K_{ai} - K_{af}| \leq 3$ вычислялись для семи колебательных полос молекулы H_2O , а именно v_1, v_2, v_3 ,

$v_1 + v_2$, $v_2 + v_3$, $2v_2$ и $v_1 + v_2 + v_3$. Отдельно были проведены расчеты для полос $2v_1$, $2v_3$ и $v_1 + 3v_3$.

Расчеты коэффициентов уширения γ для отмеченных выше семи полос были использованы для определения параметров аналитической модели $\gamma(\text{sur})$ (21)–(23), позволяющей достаточно просто находить коэффициенты γ для колебательных полос $(0, 0, 0) \rightarrow (v_1, v_2, v_3)$ с суммарным колебательным квантовым числом $V = v_1 + v_2 + v_3 \leq 2$. Проанализировано качество расчета коэффициентов γ по такой модели.

Выполненные расчеты позволяют сделать следующие выводы.

1. Коэффициенты уширения γ , вычисленные для линий с одним и тем же набором вращательных квантовых чисел из нижнего и верхнего колебательных состояний, возрастают с увеличением квантовых чисел v_1 и v_3 в колебательных полосах $(0, 0, 0) \rightarrow (v_1, v_2, v_3)$. При $v_1 = 2$ (или $v_3 = 2$) коэффициенты уширения γ для ряда линий (большие K_a) в случае уширения линий криптоном и ксеноном могут увеличиваться почти в 2 раза. Зависимость от квантового числа v_2 , связанного с деформационной модой колебаний, не существенна.

2. Колебательные зависимости коэффициентов γ и δ сильнее в случае уширения линий криптоном и ксеноном, чем неоном.

1. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Vibrational dependence of an intermolecular potential for H₂O–He system // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 129. P. 241–253.
2. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Broadening parameters of the H₂O–He collisional system for astrophysical applications // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 321. P. 50–58.
3. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Measurements and calculations of Ar-broadening and – shifting parameters of the water vapor transitions in the wide spectral region // Mol. Phys. 2017. V. 115, N 14. P. 1642–1656. DOI: 10.1080/00268976.2017.1311422.
4. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semi-classical molecular line broadening calculations // J. Phys. (Paris). 1979. V. 40. P. 923–943.
5. Starikov V.I. Vibration-rotation interaction potential for H₂O–A system // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 155. P. 49–56.
6. Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartmann J.M., Taine J. Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. I. Theoretical model

for both distant and close collisions // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4256–4267.

7. Hoy A.R., Mills I.M., Strey G. Anharmonic force constant calculations // Mol. Phys. 1972. V. 24, N 6. P. 1265–1290.
8. Aliev M.R., Watson J.K.J. Higher-order effects in the vibration-rotation spectra of semi rigid molecules / K.N. Rao (ed.) // Molecular Spectroscopy: Modern Research. London: Academic press. 1985. V. III. P. 1–67.
9. Camy-Peyret C., Flaud J.M. Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors / K.N. Rao (ed.) // Molecular Spectroscopy: Modern Research. London: Academic press, 1985. V. III. P. 69–110.
10. Starikov V.I., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. Effective potentials for H₂O–He and H₂O–Ar systems. Part I. Isotropic induction-dispersion potentials // Eur. Phys. J. D. 2017. V. 71, N 5. P. 108. DOI:10.1140/epjd/e2017-70685-9.
11. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
12. Стариков В.И. Уширение спектральных линий водяного пара давлением неона, криптона и ксенона // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123, № 1. С. 10–20.
13. Быков А.Д., Синица Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
14. Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A. Narrowing and broadening parameters of H₂O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr and nitrogen in the spectral range 1850–2140 cm⁻¹ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2001. V. 68. P. 273–298.
15. Claveau C., Valentin A. Narrowing and broadening parameters for H₂O lines perturbed by helium, argon and xenon in the 1170–1440 cm⁻¹ spectral range // Mol. Phys. 2009. V. 107, N 14. P. 1417–1422.
16. Гуришфельдер Дж.О., Куртис Ч.Ф., Бред Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 929 с.
17. Bouanich J.P. Site-site Lennard–Jones potential parameters for N₂, O₂, H₂, CO and CO₂ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1992. V. 47. P. 243–250.
18. Golubiatnikov G.Yu. Shifting and broadening parameters of the water 183 GHz line (3₁₃–2₂₀) by H₂O, O₂, N₂, CO₂, H₂, He, Ne, Ar, and Kr at room temperature // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 230, iss. 2. P. 196–198.
19. Lisak D., Rusciano G., Sasso A. An accurate comparison of lineshape models on H₂O lines in the spectral region around 3 μm // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 227, iss. 2. P. 162–171.
20. Быков А.Д., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Сдвиги линий поглощения H₂O в полосе $v_1 + 3v_3$, индуцированные давлением благородных газов // Оптика атмосфер. и океана. 1994. Т. 7, № 9. С. 1207–1219.

V.I. Starikov. Vibrational dependence of the broadening coefficients of H₂O absorption lines perturbed by neon, krypton, and xenon pressure.

The dependence of the intermolecular interaction potentials for the H₂O–Ne, H₂O–Kr, and H₂O–Xe systems on the vibrational quantum numbers of H₂O molecule is derived. The broadening coefficients γ are calculated for seven vibrational bands v_1 , v_2 , v_3 , $2v_2$, $v_1 + v_2$, $v_2 + v_3$, and $v_1 + v_2 + v_3$ of H₂O molecule from the region 640–9888 cm⁻¹. The analytical formula are suggested for the calculated broadening coefficients γ at $T = 296$ K. It is shown that the excitation of stretching modes of the vibrations in H₂O molecule increases the broadening coefficients γ . The influence of the bending vibrations on γ is insignificant.