

А.Д. Быков, Ю.С. Макушкин, Л.Н. Сеница, В.Н. Стройнова

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ СДВИГА ЦЕНТРОВ ЛИНИЙ H_2O В ВОЗДУХЕ

В рамках теории Андерсона – Цао – Карната проведены расчеты коэффициентов сдвига центров линий водяного пара давлением азота, кислорода и воздуха для температур 200...600°K. Обнаружено, что изменение температуры может сильно изменять сдвиг центра линии по величине, для некоторых линий меняется знак сдвига. Расчеты показывают также, что зависимость от температуры может быть различной в разных колебательно-вращательных полосах. Рассчитана зависимость сдвигов центров линий от высоты для некоторых линий в диапазоне работы лазеров на рубине и стекле с неодимом.

Применение лазерных методов зондирования атмосферных и загрязняющих атмосферу газов требует определения зависимости параметров лоренцевского контура (полуширины линии и сдвига ее центра) от высоты. В работе [1] было показано, что пренебрежение сдвигом центра линии 0,69438 мкм H_2O приводит к систематической ошибке более 30% на высоте до 20 км при определении вертикальных профилей влажности методом дифференциального поглощения. Температурная зависимость коэффициентов сдвига и связанная с ней зависимость сдвига от высоты также могут оказать влияние на результаты зондирования.

В работе [2] была определена методика расчета сдвигов центров линий водяного пара давлением воздуха, а также было показано, что метод Андерсона – Цао – Карната (АЦК) [3] при учете изотропной части индукционного и дисперсионного взаимодействий, внутримолекулярных взаимодействий, распределения Максвелла для относительной скорости позволяет правильно предсказать коэффициенты сдвигов линий водяного пара. В настоящей работе метод применяется для изучения зависимости коэффициентов сдвига от температуры в интервале 200 ... 600 К.

Коэффициенты уширения (γ_{if}) и сдвига (δ_{if}) определяются следующими соотношениями [3]:

$$\gamma_{if} - i\delta_{if} = \frac{n\nu}{c} \sum_j \rho(j) \left\{ b_c^2/2 + \int_{b_c}^{\infty} db b t S(b) \right\}, \quad (1)$$

где i и f – наборы квантовых чисел начального и конечного состояний H_2O ; n – число возмущающих частиц в единице объема; ν – средняя относительная скорость сталкивающихся молекул, причем

$$n = n_0/T, \quad \nu = (8kT/\pi m)^{1/2}. \quad (2)$$

В (1) также использованы обозначения: $\rho(j)$ – заселенность уровня j возмущающей молекулы; b – прицельный параметр; b_c – прицельное расстояние, определяемое «процедурой прерывания».

Для столкновений с молекулами азота и кислорода достаточно учесть диполь-квадрупольное взаимодействие и для расчета коэффициентов сдвига – индукционный и дисперсионный члены в изотропной части потенциала. В этом случае

$$S(b) = S_1(b) + S_2(b); \quad (3)$$

$$S_1(b) = -i \frac{3\pi\alpha_2}{8\hbar\nu b^5} \left\{ 2\mu_e [\langle V_i | \mu | V_i \rangle - \langle V_f | \mu | V_f \rangle] + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon\varepsilon_2}{\varepsilon + \varepsilon_2} [\langle V_i | \alpha | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha | V_f \rangle] \right\}, \quad (4)$$

$$S_2(b) = \frac{4}{45} \frac{q_2^2}{\hbar^2\nu^2 b^6} \sum_j Q(jj') \left\{ \sum_{i'} D(ii') \varphi_2(\kappa_{ii'jj'}) + \sum_{f'} D(ff') \varphi_2^*(\kappa_{ff'jj'}) \right\}, \quad (5)$$

где μ_e – постоянный дипольный момент H_2O и

$$\varphi_2(k) = f_2(k) + ig_2(k) \quad (6)$$

— функции неадиабатичности для диполь-квадрупольного взаимодействия [3, 4]

$$k_{ii'jj'} = 2\pi c b (\omega_{ii'} + \omega_{jj'}) / v. \quad (7)$$

Выражение для $k_{ff'}$ получается из (7) заменой индексов i, i' на f, f' . В формулах (3)–(6) обозначено: $\alpha_2, q_2, \varepsilon_2$ — поляризуемость, квадрупольный момент и потенциал ионизации уширяющей молекулы (в нашем случае это либо азот, либо кислород); α, μ, ε — поляризуемость, дипольный момент и потенциал ионизации воды; $Q(jj')$ — силы и $\omega_{ii'}$ — частоты квадрупольных переходов в уширяющей молекуле; $D(ii')$ — поделенные на $(2J_1+1)$ квадраты матричных элементов дипольного момента H_2O и $\omega_{ii'}$ — соответствующие частоты. Процедура прерывания определяется следующим образом [3]:

$$b_c = \max\{b_{\min}, b_0\}; \operatorname{Re} S_2(b_0) = 1, \quad (8)$$

где b_{\min} — наименьшее расстояние, определяемое отталкивательной частью потенциала.

Согласно (1)–(5), полуширина линии определяется действительной частью $S_2(b)$, а сдвиг центра зависит от $S_1(b)$ и мнимой части $S_2(b)$. Поскольку вклад $S_1(b)$ зависит, от разностей матричных элементов дипольного момента и поляризуемости молекулы воды для начального и конечного состояний, то он равен нулю для чисто вращательных переходов. Для колебательно-вращательных полос вклад $S_1(ft)$ оказывается весьма существенным и определяет отрицательный знак сдвига центров линий H_2O в ближней ИК и видимой части спектра [2]. Расчеты коэффициентов сдвига при комнатной температуре хорошо согласуются с экспериментальными данными как для чисто вращательных переходов, так и для колебательно-вращательных линий [2, 5].

Зависимость параметров γ_{if} и δ_{if} от температуры трудно представить в аналитическом виде, поскольку выражение (1) содержит прицельный параметр b_c , являющийся функцией температуры и определяемый в результате численного решения «уравнения прерывания» (8) для каждого значения j в (1). Формулы (1)–(8) показывают, что температурная зависимость коэффициентов уширения и сдвига определяется множителем $nv \sim T^{-1/2}$, функцией распределения $\rho(j)$, зависимостью $S_2(b)$ и параметров неадиабатичности $k_{ii'jj'}$ и $k_{ff'}$, от средней скорости v . Температурная зависимость вклада от $S_1(b)$ в сдвиг определяется согласно (1), (4) произведением nb_c^{-3} . Из анализа формул (1)–(8) можно сделать ряд выводов качественного характера.

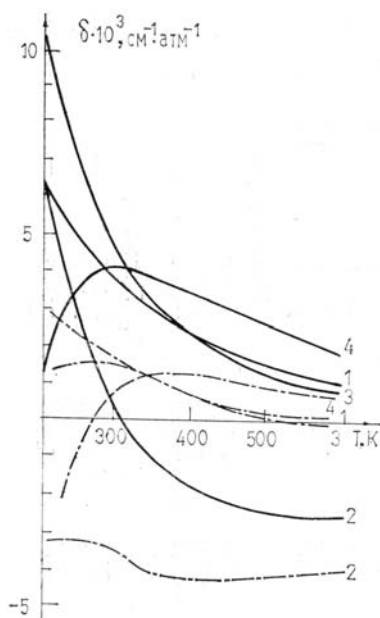


Рис. 1. Зависимость от температуры коэффициентов сдвига центров линий вращательной полосы (—) и полосы v_2 (— · — · —): 1 — 505 → 616; 2 — 551 → 642; 3 — 634 → 743; 4 — 633 → 762

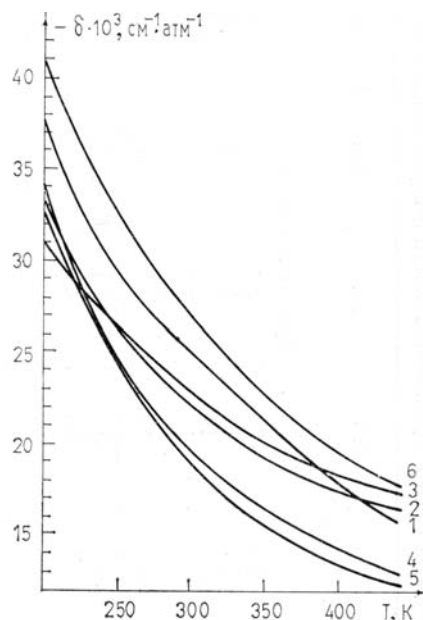


Рис. 2. Зависимость от температуры коэффициентов сдвига центров линий полос $v_1 + 3v_3$ и $v_2 + 2v_3$: 1 — 414 → 515, 2 — 404 → 505, 3 — 321 → 422 полосы $v_1 + 3v_3$; 4 — 643 → 752, 5 — 743 → 854, 6 — 550 → 661 полосы $v_2 + 2v_3$

В тех случаях, когда вклад от $S_1(b)$ значительно превышает вклад от, мнимой части $S_2(b)$ (например, для полос $v_1 + 3v_3, 3v_1 + v_3$ [2]), температурная зависимость сдвига определяется зависи-

мостью от температуры параметра b_0 для наиболее заселенных уровней возмущающей молекулы. В приближении полного резонанса [6] ($k = 0$, $f_2(k) = 1$ и $g_2(k) = 0$) прицельный параметр $b_0 \sim T^{1/6}$ и $\gamma_{if} \sim T^{-5/6}$, $\delta_{if} \sim T^{-1/2}$. При невыполнении резонансного условия во всем температурном интервале b_c почти не зависит от температуры и $\gamma_{if} \sim T^{-1/2}$, $\delta_{if} \sim T^{-1}$. Зависимость сдвига от температуры для колебательно-вращательных полос аппроксимируется простой степенной формулой. В тех случаях, когда вклады от изотропной и анизотропной частей потенциала примерно одинаковы, зависимость сдвига от температуры более сложная и определяется формулой $\delta_{if} \sim AT^{-1} + BT^{-3/2}$. Для линий вращательного спектра, когда $S_1(b) = 0$, $\delta_{if} \sim BT^{-3/2}$. Здесь A , B являются функциями прицельного параметра b_0 и функции неадиабатичности $g_2(k)$, которые, в свою очередь, зависят от температуры.

Проведенные нами расчеты температурной зависимости полуширин линий H_2O и азоте удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [7, 8]. Результаты расчета коэффициентов сдвига центров линий водяного пара давлением азота и воздуха при температурах 200 ... 400°K представлены в таблице и на рис. 1 и 2. Расчеты показывают, что максимальное изменение сдвигов центров линий H_2O наблюдается в интервале температур 200 ... 350°K. Для средних значений квантового числа углового момента коэффициенты в этом интервале могут изменяться на 50% и более. Из рис. 1 видно, что некоторые линии меняют знак сдвига при росте температуры. Обнаруживается также различный характер температурной зависимости коэффициентов сдвига в полосе ν_2 и аналогичных переходов во вращательной полосе. В частности, это наблюдается для линий $5_{51} \rightarrow 6_{42}$, $6_{34} \rightarrow 7_{43}$. Различная температурная зависимость линий объясняется сильным влиянием температуры на параметр b_0 и значительным вкладом индукционного и дисперсионного взаимодействий в сдвиг указанных линий. В то же время для переходов $6_{33} \rightarrow 7_{62}$, $5_{05} \rightarrow 6_{16}$ в полосе ν_2 и вращательном спектре кривые температурной зависимости почти одинаковы и сдвинуты на величину вклада изотропной части потенциала. Для этих линий параметр nb_c^{-3} почти не зависит от температуры. В последней графе таблицы представлены коэффициенты n — показатели степенной зависимости

$$\delta_{if}(T) = \delta(250) (250/T)^n, \quad (9)$$

аппроксимирующей коэффициент сдвига линии в интервале 250 ... 350°K. Для некоторых переходов подобрать n невозможно, поскольку при указанных температурах меняется знак сдвига. Разброс в значениях n для линий полосы ν_2 оказывается значительным — от 9,4 до — 4,8. Это свидетельствует, по-видимому, о невозможности представления температурной зависимости коэффициентов сдвига в виде простой формулы (9).

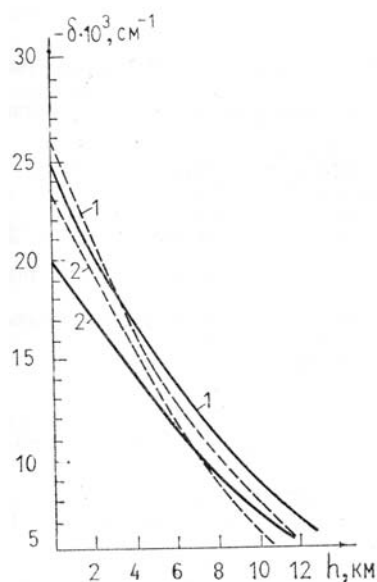


Рис. 3. Зависимость сдвига центров линий $414 \rightarrow 515$ полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ H_2O (1) и $743 \rightarrow 854$ полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ (2) от высоты: — — без учета температурной зависимости коэффициентов сдвига; — — с учетом температурной зависимости

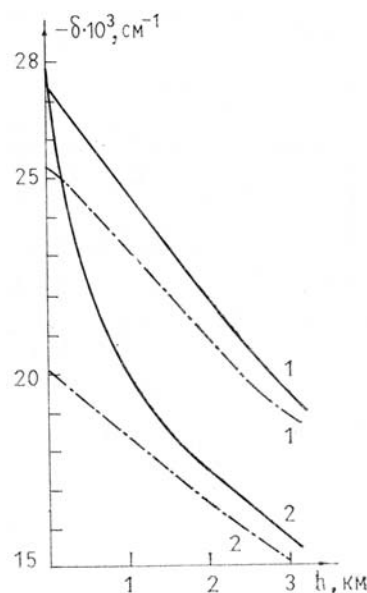


Рис. 4. Зависимость сдвига центров линий $414 \rightarrow 515$ $\nu_1 + 3\nu_3$ и $743 \rightarrow 854$ $\nu_2 + 2\nu_3$ H_2O от высоты для зимних (—) и летних условий (— · — · —)

На рис. 2 приведена зависимость коэффициентов сдвига трех линий водяного пара около 0,69 мкм и трех линий в диапазоне 1,06 мкм. Вследствие большого вклада изотропной части потен-

циала в сдвиг этих линий температурная зависимость почти полностью определяется членом $S_1(b)$. Как следствие, температурная зависимость коэффициентов сдвига является монотонной и хорошо аппроксимируется формулой (9). Найденные нами коэффициенты n для этих линий приведены в таблице.

Температурная зависимость коэффициентов сдвига центров линий H_2O (в ед. $10^{-3} \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$)

$(JK_aK_c)_i$	200	250	275	297	325	350	400	n	Уширяющий газ
Вращательный спектр									
5 0 5	6,3	4,6	4,0	3,6	3,2	2,9	2,3	1,42	N_2
6 1 6	0,9	1,2	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	-0,45	N_2
5 5 1	6,1	2,5	1,3	0,5	-0,5	-1,1	-1,8	9,40	N_2
6 6 1	3,8	2,6	1,9	1,5	0,9	0,5	-0,2	3,20	N_2
5 3 2	-0,5	0,6	0,9	0,9	1,0	0,8	0,7	-2,35	N_2
6 3 4	10,1	6,5	5,3	4,5	3,7	3,1	2,3	2,14	N_2
5 5 1	-4,9	-5,9	-7,3	-7,2	-7,3	-7,2	-6,9	-1,16	N_2
6 3 3	-5,3	-2,3	-1,8	-1,4	-1,1	-0,9	-0,8	2,88	N_2
6 3 3	1,4	3,8	4,1	4,1	4,0	3,8	3,4	-0,45	N_2
Полоса ν_2									
5 0 5	3,2	2,3	1,9	1,7	1,4	1,2	0,8	1,76	N_2
6 1 6	0,2	0	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	-	N_2
5 5 1	-3,2	-3,2	-3,3	-3,4	-3,9	-4,0	-4,2	-0,34	N_2
6 6 1	-10,1	-7,6	-6,8	-6,2	-5,7	-5,2	-4,7	1,18	N_2
5 3 2	-3,0	-0,6	-0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	-	N_2
6 3 4	1,4	1,7	1,7	1,6	1,4	1,2	0,8	0,35	N_2
5 5 1	-4,2	-6,5	-6,8	-7,1	-7,3	-7,3	-7,1	-0,50	N_2
6 3 3	-6,8	-3,9	-3,2	-2,7	-2,3	-2,2	-1,9	2,14	N_2
6 3 3	-2,0	0,7	1,3	-1,6	1,7	1,7	1,7	-4,82	N_2
Полоса $\nu_1+3\nu_3$									
4 1 4	-38,0	-29,8	-26,6	-24,6	-22,7	-20,7	-18,0	1,08	ВОЗДУХ
4 0 4	-32,7	-26,0	-23,7	-22,0	-20,6	-19,3	-17,6	0,88	ВОЗДУХ
3 2 1	-31,2	-26,4	-24,6	-23,1	-21,6	-20,4	-18,3	0,77	ВОЗДУХ
Полоса $\nu_2+2\nu_3$									
6 4 3	-33,2	-24,7	-21,9	-19,6	-17,8	-16,3	-14,2	1,23	ВОЗДУХ
7 4 3	-34,4	-24,6	-21,4	-19,2	-17,8	-15,5	-13,7	1,37	ВОЗДУХ
5 5 0	-41,4	-32,6	-29,3	-26,8	-24,5	-22,6	-19,5	1,09	ВОЗДУХ

На рис. 3 представлена зависимость сдвигов центров линий $4_{14} - 5_{15}$ полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ и $7_{43} - 8_{54}$ полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ от высоты. Расчет проведен для летних температур умеренной зоны при учете и не-

учете температурной зависимости. Можно отметить, что изменение коэффициента сдвига под влиянием температуры для перехода $7_{43} - 8_{54}$ может приводить к значительной поправке на малых высотах.

На рис. 4 представлены результаты расчета сдвига центров этих же линий на высотах до 3 км для летних и зимних условий. Особенно сильное различие наблюдается для линии 1,06 мкм. Это связано с большим значением коэффициента $n(n = 1,37)$ для этой линии. При расчетах использовалась модель атмосферы из [9].

Из представленных результатов следует, что при определении сдвига центра линии водяного пара для задач зондирования атмосферы необходим учет температурной зависимости.

И в заключение сравним результаты нашего расчета с расчетом, проведенным в [10] для двух линий вращательного спектра H_2O-N_2 . В [10] для перехода $4_{04} - 4_{31}$ коэффициент температурной зависимости сдвига n равен 1,407, что хорошо согласуется с нашим расчетом $n = 1,590$. Для линии $4_{31} - 4_{40}$ вращательной полосы расчет [10] $n = 1,073$, наш расчет: $n = 0,868$. Оба расчета согласуются в пределах 19%.

1. Zuev V.V., Popomarev Yu.N., Solodov A.M. et al. — Optics Lett., 1985, v. 10, p. 318.
2. Быков А. Д., Коротченко Е. А., Макушкин Ю. С. и др. — Оптика атмосферы, 1988, т. 1, № 1, с. 40.
3. Tsao C.I., Curnutte B. — IQSRT, 1962, v. 2, p. 41.
4. Frost B.S. — J. Phys. B: Atom.-Mol. Phys., 1976, v. 9, p. 1001.
5. Buffa G., Tarrini O. — J. Mol. Spectr., 1983, v. 101, p. 271.
6. Benedict W.S., Kaplan L.D. — J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 388.
7. Bauer A., Godon M., Kneddar M. et al. — J. Chem Phys., 1987, v. 37, p. 531.
8. Hartmann J.M., Taine J, Bonamy J. et al. — J. Chem. Phys., 1987, v. 86, p. 144.
9. Зуев В.Е., Комаров В.С. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. — Л.: Гидрометеоздат, 1986. — 172 с.
10. Gamache R.R., Rothman L.S. Tenth colloquium on high resolution molecular spectroscopy. Dijon, 1987, p. 285.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, Томск

Поступила в редакцию
5 января 1988 г.

A.D. Bykov, Yu.S. Makushkin, L.N. Sinitsa, V.N. Stroinoва. **Temperature Dependence of Atmospheric Water Vapour Line Center Shift Coefficients.**

Water vapour line shift coefficients due to N_2 and atmospheric air in the 200–600°K range were calculated. The coefficients are shown to be a sensitive function of temperature. In a number of cases the temperature rise may cause the shift to change its sign. The temperature dependence may be different for transitions with the same rotational quantum numbers of upper and lower states in different vibrational bands. Seasonal altitude variations of H_2O line shifts in the vicinity of 0.69 and 1.06 μm are discussed.