

А.Д. Быков, В.Н. Стройнова

## РАСЧЕТ ПОЛУШИРИН И СДВИГОВ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА ДАВЛЕНИЕМ ДВУОКИСИ СЕРЫ

Проведены расчет и сравнение с экспериментальными данными полуширин и коэффициентов сдвига центров линий водяного пара давлением двуокиси серы. Большие значения коэффициентов сдвига, зависимость знака сдвига от вращательных квантовых чисел, наблюдавшиеся в эксперименте, полностью объясняются наличием сильного диполь-дипольного взаимодействия.

Существенное значение для спектроскопических приложений в атмосферной оптике имеют расчеты параметров линий — центров, интенсивностей, полуширин и сдвигов. Для создания атласов параметров линий поглощения атмосферных и загрязняющих атмосферу газов необходимо создание расчетных методик, в том числе и для коэффициентов сдвига центра давлением.

Ранее, в [1–3], были приведены результаты расчета, получено хорошее согласие с экспериментальными данными для сдвигов центров линий водяного пара в средней ИК- и видимой части спектра давлением неполярных молекул — N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, воздуха. Метод расчета основан на ударной теории Андерсона—Тсао—Карната—Фроста (АТКФ) [4] и дополнительно учитывает влияние внутримолекулярных взаимодействий на параметры контура линий (а именно изменение молекулярных характеристик при колебательном возбуждении поглощающей молекулы, поляризационную часть межмолекулярного потенциала и усреднение по относительной скорости сталкивающихся молекул). При этом такой молекулярный параметр, как поляризуемость воды в возбужденном колебательном состоянии (речь идет о колебательно-вращательных переходах), определялся из подгонки к измеренному сдвигу давлением воздуха одной или нескольких линий полосы. Поэтому представляет несомненный интерес провести расчеты по предложенной в [1–3] методике для других уширяющих газов. В данной статье приведены результаты расчета коэффициентов уширения и сдвига линий водяного пара давлением SO<sub>2</sub> — молекулы, имеющей большой постоянный дипольный момент.

В рамках метода АТКФ полуширина  $\gamma_{if}$  и сдвиг  $\delta_{if}$  перехода  $i \rightarrow f$  определяется следующими формулами:

$$\gamma_{if} - i\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_j \rho(j) \sigma_{if}(j);$$

$$\sigma_{if}(j) = \int_0^{\infty} dv v F(v) \left[ \frac{b_c^2}{2} + \int_{b_c}^{\infty} db b S_{if}(j, b, v) \right]. \quad (1)$$

Здесь  $n$  — концентрация молекул буферного газа;  $v$  — относительная скорость сталкивающихся молекул;  $F(v)$  — функция распределения Максвелла;  $b$  — прицельное расстояние; функция «прерывания»  $S_{if}(j, b, v)$  определяет эффективность данного типа столкновения при уширении и сдвиге линии;  $i, f$  — совокупность квантовых чисел начального и конечного состояний перехода. Согласно методу АТКФ

$$S_{if}(j, b, v) = S_1(b) + S_2(b). \quad (2)$$

Действительная часть функции прерывания определяет полуширину, а мнимая — сдвиг центра. Для пары H<sub>2</sub>O—SO<sub>2</sub> достаточно учесть в электростатической части потенциала диполь-дипольное взаимодействие и взаимодействия типа диполь-наведенный диполь в поляризационной части потенциала. При этом:

$$S_1(b) = -i \frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \left\{ 2d_e (d_{v_i} - d_{v_f}) + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} (\alpha_{v_i} - \alpha_{v_f}) \right\} + d_2 (\alpha_{v_i} - \alpha_{v_f}); \quad (3)$$

$$S_2(b) = \frac{d_e^2}{(\hbar v b^2)^2} \sum_{j'} D(jj') \left[ \sum_{i'} D(ii') \varphi_1(k_{ii'jj'}) + \sum_{f'} D(ff') \varphi_1^*(k_{ff'jj'}) \right], \quad (4)$$

где  $d_e$ ,  $d_{v_i}$ ,  $d_{v_f}$  — постоянный дипольный момент и дипольные моменты в начальном и конечном колебательных состояниях перехода,  $\alpha_{v_i}$  и  $\alpha_{v_f}$  — поляризуемости H<sub>2</sub>O;  $\varepsilon_1$  — потенциал ионизации;  $D(ii')$  и

$D(ff')$  — дипольные силы линий,  $\phi_1(k)$  — резонансные функции [4] и  $k$  — параметр неадиабатичности:

$$k_{ii'jj'} = \frac{2\pi cb}{v} (\omega_{ii'} + \omega_{jj'}). \quad (5)$$

Здесь  $\omega_{ii'}$ ,  $\omega_{jj'}$  — частоты дипольных переходов. Параметры  $\alpha_2$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $d_2$  уширяющей молекулы имеют тот же смысл, что и для молекулы воды.

В формуле (3) первое и третье слагаемые представляют индукционные взаимодействия, второе — дисперсионное. В (3) учитываются только взаимодействия типа диполь-наведенный диполь. Формула (4) определяет вклад диполь-дипольного потенциала — для его вычисления необходим расчет средних дипольных моментов, частот и вероятностей дипольных переходов как в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , так и в уширяющей молекуле. Поскольку мнимая часть функции неадиабатичности является нечетной, то виртуальные переходы с увеличением и уменьшением энергии дают разные по знаку вклады в сдвиг линии. В то же время дисперсионное взаимодействие вследствие возрастания поляризуемости молекулы в возбужденных состояниях дает отрицательный вклад, но знак вклада индукционной части потенциала в сдвиг зависит от соотношения дипольных моментов в начальном и конечном состояниях. Для состояния 010 воды этот вклад положительный. Анализ формул (3), (4) показывает, что вклад от диполь-дипольного взаимодействия в сдвиг линии пропорционален  $b^{-2}$  и по крайней мере на порядок превышает вклад от поляризационных взаимодействий ( $\sim b^{-3}$ ). Поэтому, в отличие от случая сдвига давлением неполярных молекул [1–3], знак сдвига центра линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  давлением полярных молекул определяется знаком частот  $\omega$  при переходах  $i \rightarrow i'$  (или  $f \rightarrow f'$  в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  и  $j \rightarrow j'$  в уширяющей молекуле (5)). Величина сдвига определяется значениями дипольных моментов  $\text{H}_2\text{O}$  и уширяющей молекулы и вероятностями дипольных переходов  $D(ii')$  (или  $D(ff')$ ) и  $D(jj')$ . Экспериментально показано, что самосдвиги  $\text{H}_2\text{O}$  по величине превышают сдвиги давлением неполярных молекул, а знаки коэффициентов самосдвига могут быть как положительными, так и отрицательными [5].

Таблица 1

Молекулярные и спектроскопические постоянные  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$

Параметр	Колебательное состояние	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_2$
$d$ , Д	000	1,859	1,59
	010	1,827	—
$\alpha \cdot 10^{-25}$ см <sup>3</sup>	000	14,69	37,89
	010	14,93	—
$\varepsilon \cdot 10^{-11}$ эрг		2,018	1,977
Вращательные центробежные постоянные	000	[7]	[9]
	010	[7]	[9]
Ядерный статвес	$\tau$ — четное	1	1
	$\tau$ — нечетное	3	0

Расчеты проводились для 22 линий полосы  $\nu_2$ , для которой имеются экспериментальные значения сдвигов [6]. Измерения проводились на Фурье-спектрометре для двух значений давления уширяющего газа — 0,45 и 0,9 атм. Точность измерений  $0,01 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Поляризуемости и дипольные моменты для ряда колебательных состояний воды приведены в работе [3]. Для расчета молекулярные постоянные для состояний 000 и 010 воды брались из работ [7, 8] (дипольный момент, вращательные и центробежные постоянные), спектроскопические постоянные основного колебательного состояния  $\text{SO}_2$  — из [9], дипольный момент  $\text{SO}_2$  — из [10], остальные характеристики молекул — из справочника.

В расчетах коэффициентов уширения и сдвига давлением тяжелых молекул имеется особенность, связанная с необходимостью учета большого числа слагаемых при суммировании по  $j$  в формуле (1). Вследствие малости вращательных постоянных  $\text{SO}_2$  энергетический спектр основного колебательного состояния «частый» и суммировать необходимо до больших значений квантового числа  $j$  (в нашем случае до  $j = 90$ , что соответствует учету 10 000 членов в сумме (1)). Для каждого шага по  $j$  в (1) необходимо также решать уравнение прерывания, что приводит к очень большим затратам машинного времени. Поэтому согласно [11] мы использовали следующее приближение:

$$\gamma_{if} - i\delta_{if} \approx \frac{n}{c} \left[ \sum_{j=0}^{j_{\max}} \rho(j) \sigma_{if}(j) + \left( 1 - \sum_{j=0}^{j_{\max}} \rho(j) \right) \sigma^{\max} \right], \quad (6)$$

где  $\sigma^{\max}$  — дифференциальное сечение столкновения, соответствующее минимальному значению параметра прерывания. В расчетах мы принимали его равным газокинетическому радиусу для рассматриваемой пары  $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$ , а суммирование ограничивалось значениями  $j \leq 20$ .

Таблица 2

Сдвиги и полуширины линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  полосы  $\nu_2$  при уширении  $\text{SO}_2$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ )

$(J K_a K_c)$		$(J K_a K_c)'$		$\omega_{if}, \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{if}$	$\gamma_{if}$		
1		2					3	4
6	2	5	5	1	4	1447,953	-0,116	0,239
							-0,133	0,203
3	2	1	2	1	2	1464,907	-0,127	0,364
							-0,121	0,372
6	1	5	5	2	4	1481,249	0,062	0,211
							0,071	0,204
5	0	5	4	1	4	1496,249	-0,006	0,154
							-0,002	0,155
4	3	2	4	2	3	1525,501	-0,066	0,169
							-0,061	0,154
3	3	1	3	2	2	1528,569	-0,055	0,182
							-0,056	0,161
5	2	3	5	1	4	1554,352	-0,127	0,344
							-0,126	0,310
2	0	2	2	1	1	1564,876	0,055	0,418
							0,078	0,546
1	1	0	1	0	1	1576,186	-0,110	0,563
							-0,107	0,646
1	0	1	1	1	0	1616,711	0,100	0,582
							0,117	0,647
1	1	1	2	0	2	1627,828	-0,064	0,436
							-0,063	0,532
3	1	2	3	2	1	1645,971	0,050	0,379
							0,053	0,454
2	1	2	2	2	1	1662,809	0,083	0,302
							0,073	0,270
4	2	3	4	3	2	1704,455	0,017	0,188
							0,024	0,173
1	1	1	2	2	0	1706,350	0,033	0,385
							0,044	0,433
7	0	7	7	1	6	1723,487	-0,077	0,169
							-0,054	0,163
6	2	5	7	1	6	1756,819	-0,072	0,158
							-0,090	0,119
5	1	4	6	2	5	1761,829	0,088	0,278
							0,119	0,257
6	1	5	7	2	6	1775,634	0,088	0,241
							0,098	0,256
7	1	6	8	2	7	1790,952	0,061	0,172
							0,060	0,129
3	2	1	4	3	2	1792,659	-0,080	0,318
							-0,079	0,347
3	2	2	4	3	1	1799,615	0,017	0,196
							0,016	0,199

Результаты расчета представлены в табл. 2, а в табл. 1 приведены использованные для расчета молекулярные параметры.

В первой графе табл. 2 приведены квантовые числа перехода, во второй — частота в обратных сантиметрах, далее сдвиг и полуширина линии в  $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , причем верхнее значение — результат измерений и нижнее — результат расчета.

Можно отметить, что рассчитанные значения полуширин линий хорошо согласуются с экспериментом — отклонение не превышает 15% для 80% всех линий и максимальное отклонение составляет 30% для линии с центром  $1564,876 \text{ см}^{-1}$ . Стандартное отклонение для полуширины составляет  $0,052 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ .

Отметим, что такое превышение расчета над экспериментом можно объяснить обычным недостатком теории АТКФ — применение теории возмущений для расчета матричных элементов оператора рассеяния приводит к завышению расчета на 10—13% [12].

Рассчитанные значения сдвигов весьма удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Для всех линий получен правильный знак сдвига и отклонение расчета от эксперимента не превышает  $0,023 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , что сравнимо с точностью измерений [6]. Линейные отклонения для сдвига составляют менее 15% для 65% всех линий, стандартное отклонение —  $0,013 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ .

Проведенный численный анализ показал, что вклад члена первого порядка  $S_1(b)$  в сдвиг  $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_2$  в целом невелик (не превышает 9%) и основным взаимодействием, формирующим сдвиг центра, является диполь-дипольное взаимодействие. В этом случае наблюдается сильная зависимость сдвига от квантовых чисел — вплоть до изменения его знака и величины на порядок. Отметим, однако, что при расчетах в других диапазонах (например, в видимом диапазоне) вследствие сильного увеличения поляризуемости роль члена первого порядка может значительно возрасти.

Приведенные результаты расчета показывают, что метод АТКФ хорошо описывает сдвиги линий водяного пара давлением полярных молекул. Заметим, что проведенный расчет не содержит подгонных параметров.

В заключение авторы выражают благодарность Ф.М. Николайсену за плодотворные обсуждения.

1. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 40—45.
2. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Синица Л.Н. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 5. С. 31—36.
3. Гроссман Б.Е., Броуэлл Е.В., Быков А.Д. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 7. С. 675—690.
4. Frost B.S. // J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 1970. V. 9. P. 1001—1020.
5. Grossmann B.E., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264—294.
6. Nicolaisen F.M., Nielsen O.J. // Mol. Phys. 1987. V. 62. P. 1111—1117.
7. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // Mol. Phys. 1976. V. 32. P. 523—537.
8. Kuze M., Amano T., Shimizu T. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 4869—4872.
9. Helminger P.A., De Lucia F.C. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 111. P. 66—72.
10. Stogrin D.E., Stogrin A.P. // Mol. Phys. 1966. V. 11. P. 371—403.
11. Krishnaji P. // J. Sci. Ind. Res. 1973. V. 32. P. 168—490.
12. Черкасов М.Р. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. С. 7—12.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,  
Томск

Поступила в редакцию  
21 марта 1991 г.

A.D. Bykov, V.N. Stoinova. **Calculations of the Water Vapor Absorption Lines Halfwidths and Shifts by  $\text{SO}_2$  Pressure.**

We have conducted calculations and made a comparison of calculated and experimental values of the water vapor absorption lines, halfwidths and coefficients of the line center shifts by the  $\text{SO}_2$  pressure. Large values of the shift coefficients, dependence of the shift sign on the rotational quantum number observed in the experiments are completely explained by the strong dipole-dipole interaction.