

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194, 539.196.3

Метод средних частот для расчета полуширин линий молекул типа асимметричного волчка

А.С. Дударёнок¹, Н.Н. Лаврентьева¹, Q. Ma^{2*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

²Институт космических исследований Годдарда,
Кафедра прикладной физики, Колумбийский университет
10025, г. Нью-Йорк, Бродвей, 2880, США

Поступила в редакцию 19.02.2014 г.

Представлен новый метод оценки коэффициентов уширения колебательно-вращательных линий молекул типа асимметричного волчка. Метод позволяет получить значения полуширин линий на основе небольшого количества эмпирических данных, не прибегая к сложным вычислениям. На основе анализа экспериментальных данных получена зависимость средних частот от колебательных квантовых чисел. Подход протестирован на примере расчета полуширин линий молекул типа асимметричного волчка H₂O и HDO. Проведено сравнение рассчитанных параметров контура линий с экспериментальными данными в различных полосах поглощения.

Ключевые слова: метод средних частот, столкновительный переход, коэффициент уширения линии; the averaged energy difference method, collisional transition, line broadening coefficient.

Введение

В настоящее время для вычислений ударных параметров контура колебательно-вращательных линий используются несколько методов, к числу которых относятся различные модификации метода Робера–Бонами (РБ) [1, 2] и некоторые полуэмпирические (ПЭ) методы [3, 4]. Полученные по наиболее часто применяемому формализму Робера–Бонами расчетные значения демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными [5]. Теория РБ не содержит процедуры прерывания, характерной для многих методик, она включает действующее на близких расстояниях атом-атомное взаимодействие и более реалистично описывает межмолекулярную динамику, так как учитывает искривление траекторий. Именно с этим связаны значительные затраты времени при вычислениях по методу Робера–Бонами. Кроме того, Ma, Tipping и Boulet [2] указали на ошибки, допущенные в формализме Робера–Бонами при получении основных соотношений для полуширины и сдвига линии, обусловленные использованием теоремы о связанных диаграммах. Однако устранение указанных ошибок не привело к улучшению сходимости расчетных и экспериментальных значений параметров по сравнению с методом РБ.

В настоящей статье мы предлагаем новый метод расчета столкновительных полуширин линий молекул типа асимметричного волчка – метод средних частот – и рассматриваем его апробацию на примере вычисления коэффициентов уширения линий молекул данного типа в случае столкновений: H₂O–N₂, HDO–воздух.

1. Основные соотношения метода

Предлагаемый метод основан на оценке вкладов столкновительных переходов в полуширину спектральной линии. Идея заключается в том, что из всей расчетной схемы выделяется совокупность величин, которые отражают влияние буферной частицы на внутреннее состояние поглощающей молекулы и из них компонуется параметр, который в дальнейшем будем называть средней частотой столкновительных переходов. Под столкновительными переходами понимаем все возможные переходы с определенного энергетического уровня, обусловленные столкновениями.

Полуширина линии (соответствующей переходу $i \rightarrow f$) в полуклассической ударной теории при условии прямолинейного приближения траектории относительного движения сталкивающихся молекул имеет следующий вид [6]:

$$\gamma_{if} = \frac{n_2}{c} \sum_{i_2} \rho(i_2) \int_0^{\infty} dv v f(v) \int_0^{\infty} db b \operatorname{Re} S(b), \quad (1)$$

* Анна Сергеевна Дударёнок (osip0802@sibmail.com);
Нина Николаевна Лаврентьева (lnn@iao.ru); Qiancheng
Ma (qma@giss.nasa.gov).

где n_2 – число молекул буферного газа в единице объема; c – скорость света; $\rho(i_2)$ – заселенность уровня i_2 ушряющей молекулы; v – относительная скорость сталкивающихся молекул; $f(v)$ – функция распределения Максвелла; b – прицельный параметр; $S(b)$ – функция эффективности. Функция $S(b)$ может быть представлена в виде ряда теории возмущения по межмолекулярному потенциалу. Член первого порядка является мнимым и не дает вклада в уширение линий. Член второго порядка $S_2(b)$ состоит из трех слагаемых:

$$S_2(b) = S_{2i}^{outer}(b) + S_{2f}^{outer}(b) + S_2^{middle}(b). \quad (2)$$

По сравнению с $\text{Re}(S_{2i}^{outer}(b) + S_{2f}^{outer}(b))$ вклад от $\text{Re}(S_2^{middle}(b))$ в $\text{Re}(S_2(b))$ незначителен. Входящая в (2) сумма S_{2i}^{outer} и S_{2f}^{outer} записывается в следующем виде:

$$S_{2i}^{outer} + S_{2f}^{outer} = \sum_{l_2} \frac{a_{l_2}}{(\hbar v b^{l_1+l_2})^2} \sum_{i_2} D^2(i_2 i_2' | l_2) \times \left\{ \sum_i D^2(ii' | l_1) \varphi_{l_1 l_2}(k_{ii' i_2 i_2'}) + \sum_{f'} D^2(ff' | l_1) \varphi_{l_1 l_2}(k_{ff' i_2 i_2'}) \right\}. \quad (3)$$

Здесь $D^2(ii' | l_1)$, $D^2(ff' | l_1)$ – силы переходов поглощающей молекулы, относящиеся к каналам рассеяния $i \rightarrow i'$ и $f \rightarrow f'$; \hbar – постоянная Планка; a_{l_2} – числовые коэффициенты, которые выбираются так, чтобы $\text{Re} \varphi_{l_1 l_2}(0) = 1$;

$$\varphi_{l_1 l_2}(k_{ii' i_2 i_2'}) = -\frac{1}{a_{l_2} \hbar^2} \times \sum_{q_1 q_2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^t dt' e^{ik_{ii' i_2 i_2'} (t-t')} \frac{C_{l_1 l_2}^{q_1 q_2}(t) C_{l_1 l_2}^{q_1 q_2}(t')}{2\pi c b}, \quad (4)$$

где $C_{l_1 l_2}^{q_1 q_2}(t)$ – коэффициенты разложения оператора межмолекулярного потенциала по сферическим компонентам 2^l -полных моментов молекул; $q_1 = 0, \pm 1, \dots, \pm l_1$, $q_2 = 0, \pm 1, \dots, \pm l_2$; $C_{l_1 l_2}^{q_1 q_2}(t)$ зависят от расстояния между молекулами, взаимной ориентации и, следовательно, от времени. Функция $\varphi_{l_1 l_2}(k_{ii' i_2 i_2'})$ называется резонансной функцией, ее действительная часть соответствует полуширине, а мнимая – сдвигу линий. Параметр $k_{ii' i_2 i_2'}$ зависит от частот столкновительных переходов и определяется следующей формулой:

$$k_{ii' i_2 i_2'} = \frac{2\pi c b}{v} (\omega_{ii'} + \omega_{i_2 i_2'}). \quad (5)$$

Для расчета полуширины линии берется действительная часть резонансной функции: $\text{Re} \varphi_{l_1 l_2}(k_{ii' i_2 i_2'}) \equiv f(\omega_{ii'})$. Тогда выражение в фигурных скобках из (3) запишется как

$$\left\{ \sum_i D^2(ii' | l_1) f(\omega_{ii'}) + \sum_{f'} D^2(ff' | l_1) f(\omega_{ff'}) \right\}. \quad (6)$$

В него входят частоты переходов $\omega_{ii'}$, $\omega_{ff'}$ для каналов рассеяния $i \rightarrow i'$, $f \rightarrow f'$, матричные элементы дипольного ($l_1 = 1$), квадрупольного ($l_1 = 2$) момен-

тов столкновительных переходов $D^2(ii' | l_1)$, $D^2(ff' | l_1)$ и резонансные функции $f(\omega_{ii'})$, $f(\omega_{ff'})$. Произведение под знаком суммы в выражении (6) определяет вклад канала рассеяния $i \rightarrow i'$ или $f \rightarrow f'$ в величину полуширины линии.

На рис. 1 приведена схема вращательных уровней энергии молекулы воды. Стрелками отмечены столкновительные переходы с начального i и конечного f уровней на уровни i' , f' , соответствующие дипольным правилам отбора. Толщина столбиков пропорциональна величине вкладов каналов рассеяния в полуширину линии. Заштрихованные столбики относятся к переходам на вышерасположенные (относительно i и f) уровни энергии, темные – на нижерасположенные уровни.

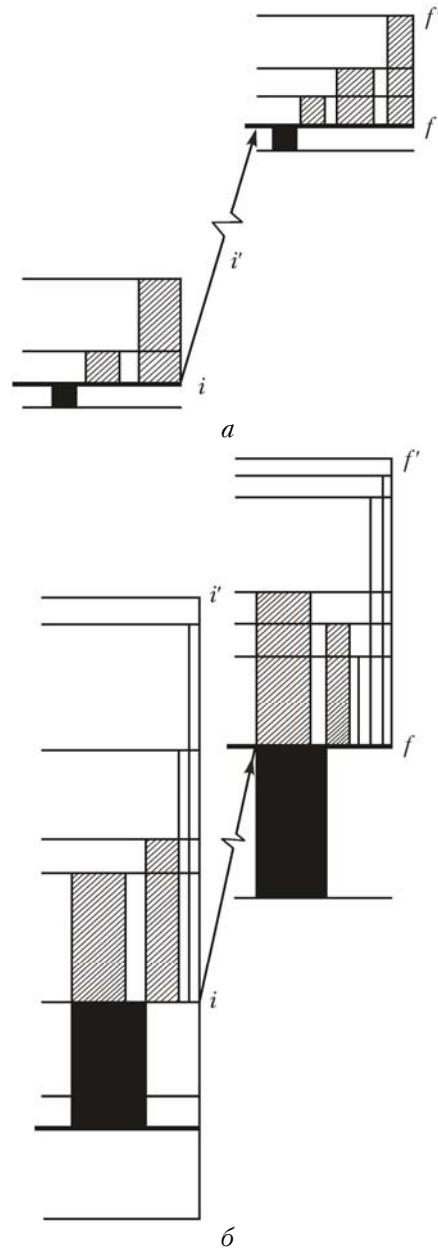


Рис. 1. Схема вращательных уровней поглощающей молекулы воды для случаев малых (а) и больших (б) значений вращательного квантового числа J

Входящие в (6) величины характеризуют влияние столкновения на внутреннее состояние поглощающей молекулы. Матричные элементы дипольного момента определяют вероятность столкновительных переходов, а резонансные функции – вероятность процессов, происходящих при обмене энергией между уширяющей и поглощающей молекулами. Они зависят от баланса частот переходов в поглощающей и буферной молекулах. Резонанс имеет место, когда частоты равны между собой и их баланс равен нулю. Действительные резонансные функции быстро спадают с ростом аргумента [7], следовательно, при условии равных матричных элементов перехода, чем больше частоты столкновительных переходов $\omega_{i'}$, $\omega_{f'}$, тем меньше вклад соответствующего канала рассеяния в величину полуширины. Таким образом, если мы проведем усреднение частот столкновительных переходов по каналам рассеяния с матричными элементами дипольного момента и резонансными функциями в качестве весов (среднее арифметическое взвешенное), то для линии $i \rightarrow f$ получим некоторую эффективную величину, характеризующую влияние взаимодействия на поглощающую молекулу:

$$\bar{\omega}_{if} = \frac{1}{W} \left\{ \sum_{i'} (2i' + 1) D^2 (i' | l_1 | i) f(\omega_{i'}) \omega_{i'} + \sum_{f'} (2f' + 1) D^2 (f' | l_1 | f) f(\omega_{f'}) \omega_{f'} \right\}, \quad (7)$$

где

$$W = \sum_{i'} (2i' + 1) D^2 (i' | l_1 | i) f(\omega_{i'}) + \sum_{f'} (2f' + 1) D^2 (f' | l_1 | f) f(\omega_{f'}).$$

Отметим, что усреднение ведется по всем столкновительным переходам, относящимся к начальному и конечному состояниям. В формулу (7) не входят частоты переходов возмущающей частицы ω_{i_2} , поскольку, во-первых, добавки от ω_{i_2} – общие для всех рассматриваемых линий поглощающей молекулы, во-вторых, эти добавки значительно меньше, чем вклады от $\omega_{i'}$ и $\omega_{f'}$. В результате средняя частота столкновительных переходов при таком определении не зависит от вида буферной частицы.

Если построить зависимость определенных экспериментально полуширин от средних частот $\bar{\omega}_{if}$, то она будет иметь вид гладкой монотонной кривой (рис. 2). Эту кривую легко аппроксимировать простым аналитическим выражением. Причем «гладкость» кривой напрямую связана с качеством данных. Сопоставление средних частот с высокоточными экспериментальными данными Hodges et al. [8] показало, что эти данные хорошо ложатся на гладкую кривую (рис. 2).

Рассчитав большой набор средних частот столкновительных переходов и сопоставив эти данные с полуширинами линий, мы можем найти аппрок-

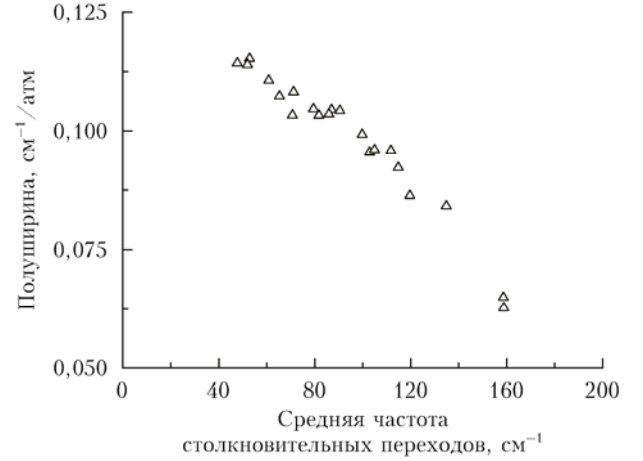


Рис. 2. Зависимость измеренных коэффициентов уширения линий водяного пара давлением азота [8] от средних частот столкновительных переходов

симацию коэффициента уширения линий для рассматриваемой пары сталкивающихся молекул. Проиллюстрируем, как работает предлагаемый метод на примере расчета коэффициентов уширения линий водяного пара давлением азота.

2. Уширение линий водяного пара давлением азота

В разд. 1 описана методика вычисления коэффициентов уширения линий с использованием результатов измерений или расчетов в одной колебательной полосе. Основываясь на данных из банка спектроскопической информации HITRAN [9], мы получили выражение для колебательной зависимости полуширин линий водяного пара в случае столкновений с молекулами азота.

С использованием формулы (7) (спектроскопические параметры взяты из [6], параметры дипольного и квадрупольного моментов из [10] и [11] соответственно) были рассчитаны средние частоты столкновительных переходов для линий со всеми возможными вариантами квантовых чисел с $J < 20$ (данные могут быть запрошены у авторов статьи). Если известна квантовая идентификация линий в нормальных модах для имеющихся в литературе коэффициентов уширения линий, то мы можем сопоставить ω_{if} с рассчитанными значениями $\bar{\omega}_{if}$. Пример такого сопоставления представлен на рис. 3, где полуширины линий в случае уширения воздухом взяты из банка данных HITRAN. Повторимся: для наиболее точных экспериментов полуширины линий выстраиваются в четкую зависимость, как для измерения [8] (см. рис. 2).

На рис. 4 представлена зависимость полуширин линий в полосе ν_2 из HITRAN от величины $(J_i + J_f)/2$, где J_i , J_f – вращательные квантовые числа начального и конечного состояний. Видно, что для $(J_i + J_f)/2 = 10$ значения $\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{воздух}}$ находятся в интервале от 0,025 до 0,085 см⁻¹/атм. Если эту

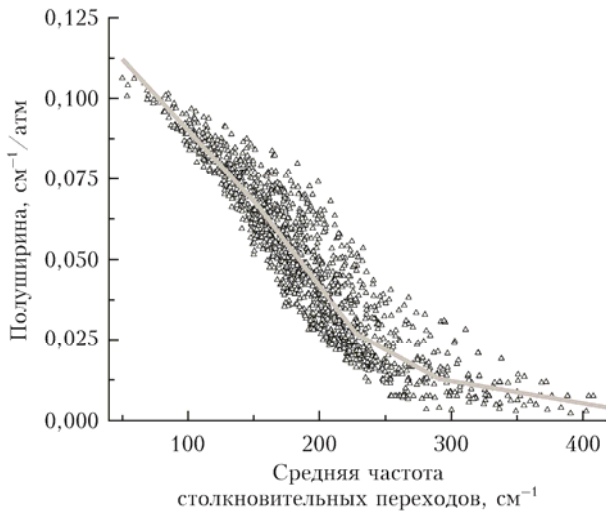


Рис. 3. Зависимость коэффициентов уширения линий водяного пара во вращательной полосе давлением воздуха от средних частот столкновительных переходов

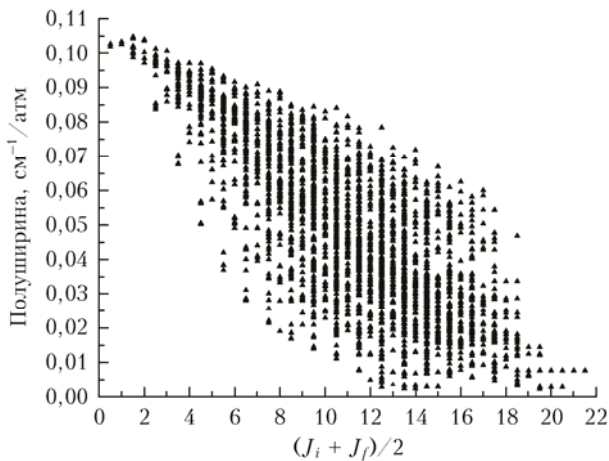


Рис. 4. Зависимость коэффициентов уширения линий водяного пара в полосе ν_2 давлением воздуха от $(J_i + J_r)/2$

зависимость аппроксимировать, то погрешность восстановления будет значительной и для высоких вращательных квантовых чисел превысит 100% (в отличие от аппроксимации для зависимости γ_{if} от $\bar{\omega}_{if}$ на рис. 3).

Будем искать аппроксимацию зависимости, представленной на рис. 3, в виде четырех прямолинейных составляющих (серая кривая). Затем по полученному приближению восстановим полуширины линий. Очевидно, что точность восстановления параметров контура линий тем выше, чем меньше разброс полуширин линий для заданной средней частоты столкновительных переходов.

В результате сравнения данных из банка спектроскопической информации HITRAN в четырех полосах (вращательной, ν_1 , ν_2 , ν_3) получили, что наименьший разброс полуширин линий для заданной средней частоты столкновительных переходов имеет полоса ν_2 . Вероятнее всего, это связано с тем, что данная полоса наиболее интенсивная и, следовательно, в ней более точно определены параметры.

Обычно полагается, что полуширины линий практически одинаковы для разных полос поглощения. Однако для некоторых переходов различие данных больше погрешности измерений [12], поэтому его необходимо учитывать. Для нахождения полуширин линий молекулы водяного пара в различных полосах поглощения по методу средних частот исследовалась колебательная зависимость средних частот столкновительных переходов. Было найдено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \bar{\omega}(\nu_1\nu_2\nu_3) = & \bar{\omega}(000) + \nu_1[\bar{\omega}(100) - \bar{\omega}(000)] + \\ & + \nu_2[\bar{\omega}(010) - \bar{\omega}(000)] + \nu_3[\bar{\omega}(001) - \bar{\omega}(000)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь ν_1 , ν_2 , ν_3 — колебательные квантовые числа верхнего состояния, индекс if у средней частоты для простоты опущен. Таким образом, предложенная нами формула не содержит подгоночных параметров. Анализ расчетных данных показал, что при увеличении колебательных квантовых чисел ν_1 и ν_3 уменьшаются $\bar{\omega}_{if}$ и, следовательно, возрастают полуширины линий, тогда как при возрастании ν_2 наблюдается обратная ситуация. Формула (8) получена из анализа данных для вращательной полосы и полос ν_1 , $2\nu_1$, ν_2 , $2\nu_2$, $3\nu_2$, $4\nu_2$, ν_3 , $2\nu_3$.

Используя аппроксимацию, полученную по данным из банка HITRAN для вращательной полосы, и формулу для колебательной зависимости средних частот столкновительных переходов (8), мы рассчитали большое число коэффициентов уширения линий водяного пара давлением азота и затем провели многочисленные сравнения наших результатов с результатами измерений в 12 полосах поглощения [8, 13–19]. Используемые нами экспериментальные данные попадают в спектральный диапазон 350–14000 cm^{-1} . Усредненное значение отношений полуширин линий при уширении азотом к полуширинам линий в случае уширения воздухом равно 1,07. В таблице приведены величины среднеквадратических отклонений (СКО) расчетных значений от экспериментальных величин. Причем в таблице представлено сравнение с данными из тех источников, которые содержат значительное число экспериментальных величин в большом диапазоне вращательных квантовых чисел.

Сравнение рассчитанных по методу средних частот коэффициентов уширения линий с измеренными коэффициентами [8, 13–15], а также с вычисленными по другим методам [8, 20] показано на рис. 5. Расчеты хорошо описывают большинство рассмотренных нами экспериментальных параметров контура линий. Однако сравнение с полуширинами линий вращательной полосы из [13] показало, что для значительной части переходов вычисленные значения меньше измеренных (в среднем они меньше на 18%) (рис. 5, б), тогда как в полосах ν_2 и $2\nu_2$ из [13] указанный факт не наблюдается.

Такое различие в данных во вращательной полосе связано с тем, что данные из работы Toth [13] и из банка HITRAN существенно различаются, а при получении полуширин линий в этой полосе поглощения применялась только аппроксимация по данным

**Значения СКО рассчитанных полуширин линий
от экспериментальных величин для системы H₂O–N₂**

Источник: колебательная полоса	СКО, см ⁻¹ /атм
[8]: 2ν ₁ + ν ₃	0,0028
[13]: вращательная полоса, ν ₂ , 2ν ₂ – ν ₂	0,0097
Вращательная полоса	0,0151
ν ₂	0,0081
2ν ₂ – ν ₂	0,0074
ν ₃ – ν ₂	0,0103
[14]: ν ₁ + ν ₂ + ν ₃	0,0055
[15]: 3ν ₁ + ν ₃ , 2ν ₁ + 2ν ₂ + ν ₃	0,0055
2ν ₁ + 2ν ₂ + ν ₃	0,0072
3ν ₁ + ν ₃	0,0045
[16]: 2ν ₁ + ν ₃ , ν ₁ + 2ν ₂ + ν ₃	0,0072
2ν ₁ + ν ₃	0,0054
ν ₁ + 2ν ₂ + ν ₃	0,0089
[17]: ν ₂	0,0065
[18]: все полосы	0,0078
2ν ₁ + ν ₃	0,0064
3ν ₁	0,0098
1ν ₁ + 2ν ₂ + ν ₃	0,0065
[19]: все полосы	0,0091
3ν ₁ + ν ₃	0,0061
2ν ₁ + 2ν ₁ + ν ₃	0,0132
2ν ₁ + 2ν ₃	0,0099

НITRAN без использования формулы (8) для колебательной зависимости средних частот столкновительных переходов. На рис. 5, а показаны высокоточные экспериментальные данные [8], полученные в диапазоне 10600–10730 см⁻¹ с использованием метода затухания излучения в резонаторе. Различие величин $\gamma^{\text{расч}}$ и $\gamma^{\text{эксп}}$ сравнимо с погрешностью измерений, которая в данном случае не превышает 2%, соответствующее значение СКО равно 0,0028 см⁻¹/атм. Из анализа данных, представленных на рис. 5, а и рис. 5, з, следует, что полуширины линий, рассчитанные по методу средних частот, по полуэмпирическому методу [8] и по методу Робера–Бонами [20], находятся практически в одинаковом согласии с измеренными значениями. Экспериментальные и вычисленные данные расходятся в среднем на 4,1% (для нашего расчета), на 2,5% (для ПЭ-метода расчета [8]), на 3,2% (для расчета по теории РБ [20]).

Из проведенного сравнения можно заключить, что предложенная модификация метода средних частот позволяет описать колебательную зависимость уширения линий молекул воды вплоть до 14000 см⁻¹ с точностью современных расчетных и экспериментальных методов. Для частот выше указанной границы справедливость модификации метода не подтверждена, поскольку недостаточно экспериментальных результатов в данном спектральном диапазоне.

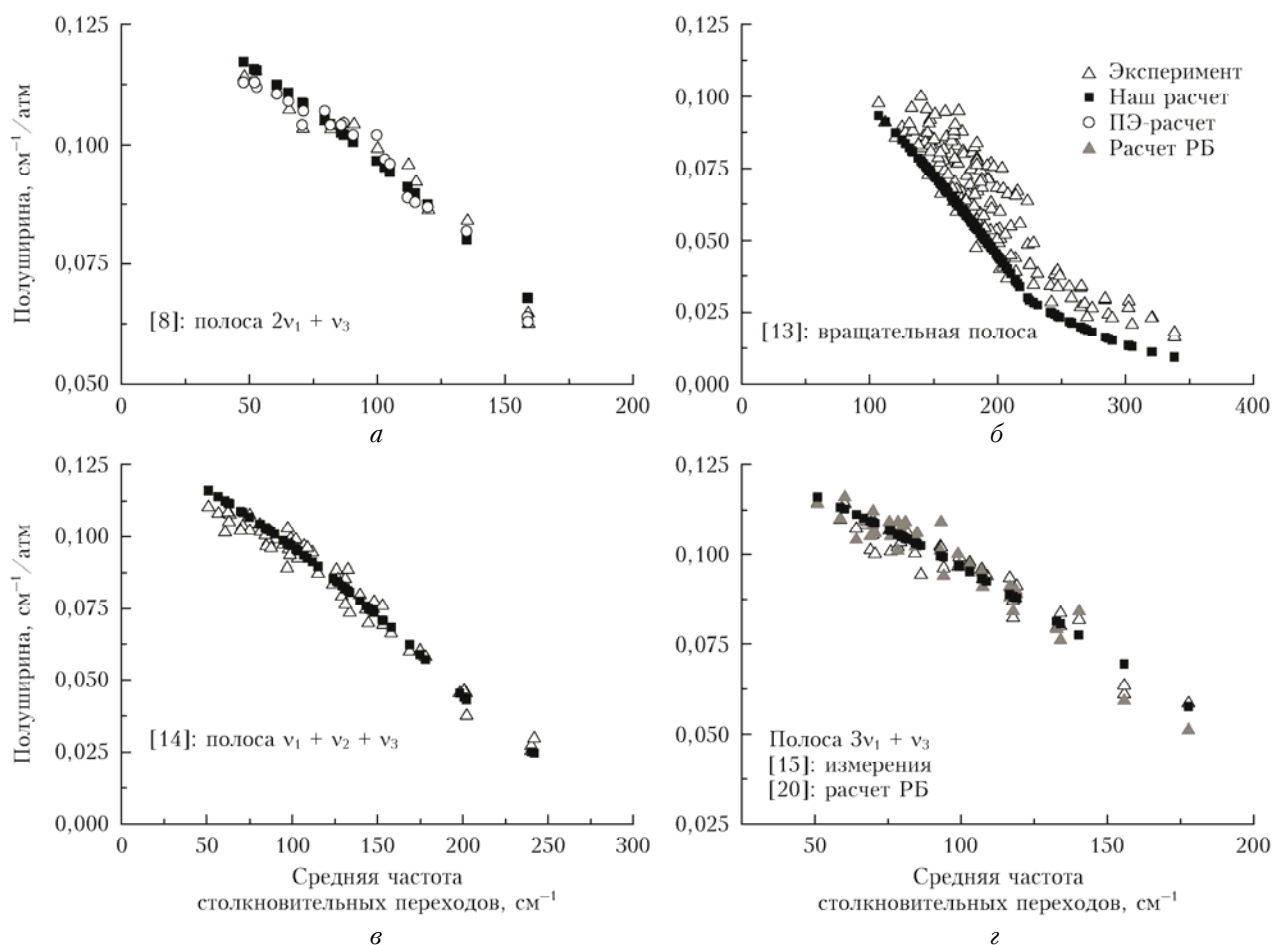


Рис. 5. Сравнение рассчитанных нами полуширин линий с литературными данными: а – [8]; б – [13]; в – [14]; з – [15, 20]

3. Уширение линий HDO давлением воздуха

В разделе рассматривается применение метода для случая уширения линий HDO давлением воздуха. Работа проводилась с целью дополнить полуширинами линий банк данных VTT [21], включающий уровни энергии, частоты и интенсивности линий для ~700 млн переходов. Список линий VTT является наиболее полным и точным источником спектроскопической информации для молекулы HDO по данным IUPAC [22].

В [23] представлены оценки коэффициентов уширения линий молекулы HDO давлением воздуха, проведенные различными методами: методом, в основе которого лежит аналитическая модель, зависящая от J_i , K_{ai} , J_f , K_{af} [4]; тремя моделями, требующими знания только углового момента J (J -зависимости, $J'J''$ -зависимости [24], линейной зависимости, описанной в [25]). По результатам работы [23] каждой линии из списка VTT было присвоено значение полуширины, оцененное по одному из трех методов в зависимости от наличия или отсутствия полной квантовой идентификации перехода, указанных ниже. В настоящей статье был апробирован новый метод на основе оценки вкладов столкновительных переходов в полуширину спектральной линии.

Опираясь на данные для полосы ν_2 из банка HITRAN, который включает самое большое количество спектроскопической информации для молекулы HDO (после лайнлиста VTT), мы вычислили методом средних частот коэффициенты уширения линий HDO давлением воздуха для 13238 колебательно-вращательных переходов. Спектроскопические постоянные поглощающей молекулы для получения средних частот столкновительных переходов взяты из [26] для основного состояния и из [27] для со-

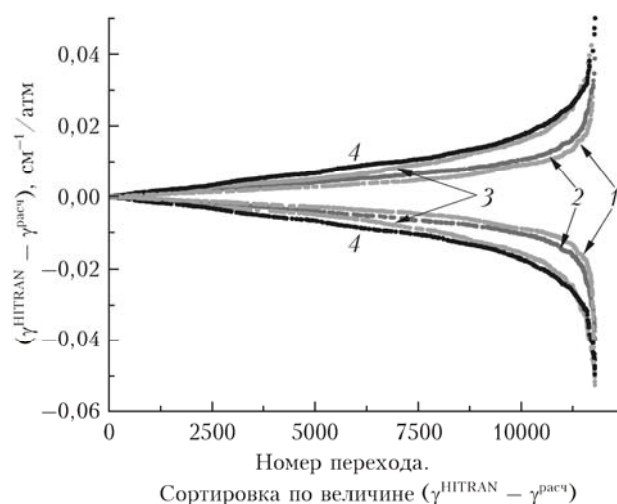


Рис. 6. Сравнение коэффициентов уширения линий HDO давлением воздуха, полученных с использованием: 1 – метода средних частот, 2 – аналитической модели [4], 3 – $J'J''$ -зависимости [22], 4 – линейной оценки, применяемой в [23], с данными из банка HITRAN

стояния (010). Вычисления проводились без учета колебательной зависимости, т.е. во всех полосах поглощения использовались значения $\bar{\omega}_{if}$, полученные в полосе ν_2 . Такое упрощение обосновано тем, что в банке спектроскопической информации HITRAN [11] более 90% величин γ для смеси HDO–воздух (с одними вращательными квантовыми числами перехода) одинаковы для разных полос поглощения.

Результаты наших вычислений сравнивались с данными, полученными по другим методам и моделям, описанным в [23]. На рис. 6 представлены величины $(\gamma^{\text{HITRAN}} - \gamma^{\text{расч}})$, отсортированные по возрастанию. Как и следовало ожидать, максимальные разности наблюдаются для наиболее простой модели – линейной зависимости от полного углового момента, а минимальные – для расчетов, требующих знания полной квантовой идентификации начального и конечного состояний. Причем наилучшее согласие с данными, приведенными в HITRAN, имеют полуширины линий, рассчитанные по методу средних частот.

Заключение

Разработанный метод средних частот дает возможность рассчитывать полуширины линий молекул типа асимметричного волчка с точностью, близкой к точности современных расчетных и экспериментальных методов, не прибегая к сложной вычислительной схеме. Модификация метода позволяет учесть зависимость полуширин спектральных линий от колебательных квантовых чисел, опираясь на колебательную зависимость средних частот столкновительных переходов. Значения полуширин линий молекул H_2O и HDO, вычисленные с помощью предлагаемого метода, хорошо согласуются с различными экспериментальными и расчетными данными, в том числе и полученными по полуэмпирическому методу и по методу Робера–Бонами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-02-31085 мол_а.

1. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // J. Phys. 1979. V. 40, iss. 10. P. 923–943.
2. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C. Modification of the Robert–Bonamy formalism in calculating Lorentzian half-widths and shifts // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2007. V. 103, iss. 3. P. 588–596.
3. Bykov A., Lavrentieva N., Sinita L. Semi-empiric approach of the calculation of H_2O and CO_2 line broadening and shifting // Mol. Phys. 2004. V. 102, iss. 14–15. P. 1653–1658.
4. Стариков В.И., Протасевич А.Е. Аналитическое представление для коэффициентов самоуширения водяного пара // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98, № 3. С. 368–373.
5. Drouin B.J., Gamache R.R. Temperature dependent air-broadened linewidths of ozone rotational transition // J. Mol. Spectrosc. 2008. V. 251, iss. 1–2. P. 194–202.
6. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.

7. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н. Вычисление резонансных функций в ударной теории уширения и сдвига спектральных линий // Оптика атмосф. и океана. 1991. Т. 4, № 7. С. 718–724.
8. Hodges J.T., Lisak D., Lavrentieva N., Bykov A., Sinitza L., Tennyson J., Barber R.J., Tolchenov R.N. Comparison between theoretical calculations and high-resolution measurements of pressure broadening for near-infrared water spectra // J. Mol. Spectrosc. 2008. V. 249, iss. 2. P. 86–94.
9. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacome N., Lafferty W.J., Mandin J.Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Šimečková M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110, N 9–10. P. 533–572.
10. Shostak S.L., Muenter J.S. The dipole moment of water. II. Analysis of the vibrational dependence of the dipole moment in terms of a dipole moment function // J. Chem. Phys. 1991. V. 94, iss. 9. P. 5883–5890.
11. Flygare W.H., Benson R.C. The molecular Zeeman effect in diamagnetic molecules and the determination of molecular magnetic moments (g values), magnetic susceptibilities, and molecular quadrupole moments // Mol. Phys. 1971. V. 20, iss. 2. P. 225–250.
12. Gamache R., Hartmann J.-M. Collisional parameters of H₂O lines effects of vibration // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2004. V. 83, iss. 2. P. 119–147.
13. Toth R.A. Air- and N₂-broadening parameters of water vapor: 604 to 2271 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 201, iss. 2. P. 218–243.
14. Gamache R.R., Mandin J.Y., Chevillard J.P., Camy-Peyret C., Flaud J.M. N₂-broadening coefficients of H₂¹⁶O lines between 9500 and 11500 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138, iss. 1. P. 272–281.
15. Grossmann B.E., Browell E.V. Water-vapor line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720-nm wavelength region // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138, iss. 2. P. 562–595.
16. Mandin J.Y., Chevillard J.P., Camy-Peyret C., Flaud J.M. N₂-broadening coefficients of H₂¹⁶O lines between 13500 and 19900 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138, iss. 2. P. 430–439.
17. Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Saveliev V.N., Sinitza L.N., Camy-Peyret C., Claveau Ch., Valentin A. Half-width temperature dependence of nitrogen broadened lines in the ν_2 band of H₂O // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 224, iss. 2. P. 164–175.
18. Giver L.P., Gentry B., Schwemmer G., Wilkerson T.D. Water absorption lines, 931–961 nm – selected intensities, N₂-collision-broadening coefficients, self-broadening coefficients, and pressure shifts in air // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1982. V. 27, iss. 4. P. 423–436.
19. Wilkerson T.D., Schwemmer G., Gentry B., Giver L.P. Intensities and N₂ collision-broadening coefficients measured for selected H₂O absorption lines between 715 and 732 nm // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1979. V. 22, iss. 4. P. 315–331.
20. Lynch R., Gamache R.R., Neshyba S.P. Pressure broadening of H₂O in the (301) ← (000) band: Effects of angular momentum and close intermolecular interactions // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1998. V. 59, iss. 6. P. 615–626.
21. Voronin B.A., Tennyson J., Tolchenov R.N., Lugovskoy A.A., Yurchenko S.N. A high accuracy computed line list for the HDO molecule // Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. 2010. V. 402, iss. 1. P. 492–496.
22. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N.F., Fally S., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Hu Sh.-M., Mikhailenko S.N., Voronin B.A. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part II: Energy levels and transition wavenumbers for HD¹⁶O, HD¹⁷O, and HD¹⁸O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, iss. 15. P. 2160–2184.
23. Воронин Б.А., Лаврентьева Н.Н., Луговской А.А., Быков А.Д., Стариков В.И., Теннисон Дж. Коэффициенты самоуширения и уширения воздухом спектральных линий HD¹⁶O // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 11. С. 929–935.
24. Voronin B.A., Lavrentieva N.N., Mishina T.P., Chesnokova T.Yu., Barber M.J., Tennyson J. Estimate of the J'' dependence of water vapor line broadening parameters // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, iss. 15. P. 2308–2314.
25. Пташник И.В., Шайн К.П. Влияние обновления спектроскопической информации на расчет потоков солнечной радиации // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16, № 3. С. 276–281.
26. Messer J.K., Frank Lucia C., Helminger P. Submillimeter spectroscopy of the major isotopes of water // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 105, iss. 1. P. 139–155.
27. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Mahmoudi A. The ν_2 band of HD¹⁶O // Int. J. Infrared Millim. Waves. 1986. V. 7, N 7. P. 1063–1090.

A.S. Dudaryonok, N.N. Lavrentieva, Q. Ma. Averaged energy difference method of calculation of asymmetric top line broadening.

The new method of calculation of rotation-vibration line broadening of asymmetric tops is proposed. The application of this method allows one to obtain the linewidths having been based on some empirical data without complicated calculations. Using experimental data a vibrational dependence of averaged energy difference is deduced. The approach was used for calculation of H₂O and HDO lines broadening. Comparisons of the theoretical line shape parameters with the experimental values in different absorption bands are made.