

А.Е. Протасевич¹, С.Н. Михайленко¹, В.И. Стариков^{1, 2}

Высоковозбужденные вращательные состояния H₂O. Уширение и сдвиги линий собственным давлением. Полоса ν_2

¹ Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

Поступила в редакцию 10.07.2002 г.

Проведен расчет коэффициентов уширения и сдвигов линий собственным давлением в полосе ν_2 молекулы H₂¹⁶O в двух различных вычислительных схемах. Дано сравнение вычисленных значений для коэффициентов уширения и сдвигов линий с экспериментальными значениями. Проведен анализ влияния зависимости эффективного дипольного момента молекулы от вращательного состояния на вычисляемые параметры. Расчеты коэффициентов уширения и сдвигов проводились с использованием многодиагональной формы гамильтониана молекулы, позволяющей получать корректные колебательно-вращательные волновые функции для больших значений вращательных квантовых чисел с учетом различных типов резонансных взаимодействий.

Введение

Молекула воды играет ключевую роль в атмосферном поглощении излучения инфракрасного и оптического диапазонов, и знание ее спектральных характеристик чрезвычайно важно в различных приложениях. Теоретические и экспериментальные методы в спектроскопии молекулы водяного пара достаточно подробно изложены в [1].

Данная работа имеет целью определение коэффициентов сдвига и уширения линий молекулы H₂O собственным давлением.

В настоящее время теория уширения и сдвига линий является хорошо развитой теорией, в рамках которой разработаны различные вычислительные схемы (см., например, [2]). Тем не менее необходимо подчеркнуть, что прогресс в экспериментальных и теоретических исследованиях коэффициентов сдвига и уширения спектральных линий воды не так значителен, как в исследовании положений линий и их интенсивностей.

К настоящему времени измерены положения более 20000 линий поглощения в спектральном диапазоне от 0 до 25000 см⁻¹. В спектрах пламени и спектрах солнечных пятен найдены линии, обусловленные переходами на высоковозбужденные колебательно-вращательные состояния, проведена их идентификация и определены экспериментальные уровни энергий с суммарным квантовым числом $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \approx 10$ и с вращательными квантовыми числами $J \approx 35$, $K_a \approx 32$.

Несколько иная ситуация сложилась с исследованием коэффициентов сдвига и уширения молекулы H₂O собственным давлением. Основные работы связаны с исследованием этих параметров в области 1600–2200 см⁻¹ (полоса ν_2).

Целью исследований, начатых авторами, является экспериментальное и теоретическое изучение коэффициентов

сдвига и уширения линий молекулы H₂O собственным давлением в диапазоне 2000–6600 см⁻¹.

В настоящем сообщении описан метод получения корректных колебательно-вращательных (КВ) волновых функций молекулы H₂O, представлены результаты расчетов коэффициентов сдвигов и полуширин линий в полосе ν_2 в двух различных схемах расчета и проведено сравнение этих результатов с имеющимися экспериментальными данными.

Кроме терминов «коэффициент сдвига» и «коэффициент уширения» используются и другие термины: «параметр сдвига», «сдвиг», «параметр уширения» и «полуширина линии» и т.д.

В дальнейшем, для краткости, чаще всего будем использовать термины «сдвиг» и «уширение». Отметим, что в данной статье речь идет о сдвигах линий поглощения паров воды собственным давлением («сдвиг») и полуширинах этих же линий при давлении 1 атм («уширение»).

Колебательно-вращательный гамильтониан молекулы

Расчет сдвигов и уширений линий молекулы требует расчета матричных элементов от операторов различных физических величин, таких как дипольный момент молекулы, поляризуемость и т.д., в базе КВ волновых функций. Для получения КВ-функций нами используется преобразованный гамильтониан молекулы \tilde{H} , получаемый из исходного полного КВ-гамильтониана молекулы методом контактных преобразований. Гамильтониан \tilde{H} в общем виде может быть записан как

$$\tilde{H} = \sum_{V, V'} H_{VV'} |\Psi_V\rangle \langle \Psi_{V'}|, \quad (1)$$

где $H_{VV'}$ – вращательные операторы; Ψ_V – колебательные волновые функции и $V \equiv (v_1 v_2 v_3)$ – символическое обозначение колебательного состояния.

Форма (1) предполагает, что колебательные состояния (V) и (V') объединены в одну группу (полиаду) взаимодействующих состояний. Чаще всего в молекуле H_2O выделяют первые две полиады, состоящие из не взаимодействующих (изолированных) колебательных состояний (000) и (010). Далее рассматривают триады (группы из трех колебательных состояний) {(020), (100), (001)}, {(030), (110), (011)} и т.д. [1]. Такое выделение справедливо, если не рассматривать высоковозбужденные вращательные уровни энергий молекулы. Рассмотрение этих уровней энергий делает невозможным считать даже основное колебательное состояние (000) как изолированное. Наиболее последовательным является такой способ, когда в (1) включены все колебательные состояния, необходимые для анализа КВ-переходов из рассматриваемого диапазона.

Нашей ближайшей задачей является вычисление параметров уширения и сдвигов линий чисто вращательного спектра и полосы ν_2 . Для этой цели мы объединили в одну полиаду пять колебательных состояний, образовав пентаду {(000), (010), (020), (100), (001)} резонирующих состояний. Это позволяет учесть все возможные резонансные взаимодействия вращательных уровней энергий двух самых нижних колебательных состояний (000) и (010). Таким образом, матрица гамильтониана \tilde{H} в базисе колебательных волновых функций Ψ_V имеет вид

$$\tilde{H} = \begin{array}{ccccc} \begin{array}{c} (000) \\ H_{11} \end{array} & \begin{array}{c} (010) \\ H_{12}^F \\ H_{22} \end{array} & \begin{array}{c} (020) \\ H_{13}^F \\ H_{23}^F \\ H_{33} \end{array} & \begin{array}{c} (100) \\ H_{14}^F \\ H_{24}^F \\ H_{34}^F \\ H_{44} \end{array} & \begin{array}{c} (001) \\ H_{15}^C \\ H_{25}^C \\ H_{35}^C \\ H_{45}^C \\ H_{55} \end{array} \\ & & \text{э.с.} & & \end{array}$$

Символу э.с. соответствует часть матрицы от эрмитово сопряженного гамильтониана. Операторы $H_{VV'}^F$ описывают взаимодействие между колебательными состояниями одного типа симметрии и $H_{VV'}^C$ – разного типа симметрии.

Вторая особенность в схеме получения волновых функций молекулы связана с представлением операторов $H_{VV'} \equiv H^{(V)}$. Обычно для $H^{(V)}$ используют редуцированную форму вращательного гамильтониана молекулы $H_{\text{red}}^{(V)}$, имеющую в базисе вращательных волновых функций симметричного волчка $|J, K\rangle$ отличными от нуля матричные элементы $\langle J, K | H_{\text{red}}^{(V)} | J, K + \Delta K \rangle$ с $\Delta K = 0, \pm 2$. Как показано в работе [3], такая форма гамильтониана препятствует обработке уровней энергий с большими значениями вращательных квантовых чисел. В настоящей статье используем многодиагональную форму $H^{(V)}$, записанную через производящие функции $F(\mathbf{J}^2, J_z)$ и $\chi_n(\mathbf{J}^2, J_z)$:

$$H^{(V)} = F(\mathbf{J}^2, J_z) + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^4 \{ \chi_n(\mathbf{J}^2, J_z), J_z^{2n} + J_z^{-2n} \}.$$

Фигурные скобки обозначают антикоммутатор. Функции F и χ_n выбраны в виде разложений [4] по элементарной производящей функции G :

$$F(\mathbf{J}^2, J_z) = E_J + \sum_{i,j \neq 0} g_{ij} \mathbf{J}^{2i} G^j(\alpha_0, J_z) \left/ \left[1 + \sum_{i,j \neq 0} \beta_{ij} \mathbf{J}^{2i} G^j(\alpha_0, J_z) \right] \right.;$$

$$\chi_n(\mathbf{J}^2, J_z) = u_0 + \sum_{i,j \neq 0} u_{ij} \mathbf{J}^{2i} G^j(\alpha_n, J_z) \left/ \left[1 + \sum_{i,j \neq 0} \gamma_{ij} \mathbf{J}^{2i} G^j(\alpha_n, J_z) \right] \right. \quad (2)$$

Функция G имеет вид [5, 6]:

$$G(\alpha_n, J_z) = \frac{2}{\alpha_n} (\sqrt{1 + \alpha_n J_z^2} - 1). \quad (3)$$

В формулах (2), (3) параметры E_J , u_0 , α_n являются функциями оператора \mathbf{J}^2 , например $E_J = E_0 + u_{10} \mathbf{J}^2 + u_{20} \mathbf{J}^4 + \dots$. Для операторов взаимодействия используется также нередуцированный вид, а именно [7, 8]:

$$H_{VV'}^F = \sum_{lpm} F_{2lm2p} \mathbf{J}^{2l} \times [J_+^{2p} (J_z + p)^m + (-1)^m (J_z + p)^m J_-^{2p}]$$

– для Ферми типа взаимодействия и

$$H_{VV'}^C = \sum_{lpm} C_{2lm2p+1} \mathbf{J}^{2l} \times [J_+^{2p+1} (2J_z + 2p + 1)^m + (-1)^{m+1} (2J_z + 2p + 1)^m J_-^{2p+1}]$$

– для взаимодействия типа Кориолиса.

Анализ результатов обработки всех имеющихся экспериментальных уровней энергий ($J \leq 35$, $K_a \leq 32$) для введенной пентады будет представлен отдельно. В настоящей статье при получении волновых функций использовались экспериментальные уровни энергии до J , $K_a \leq 25$ для всех пяти колебательных состояний [9–11]. Всего использовалось $I = 2939$ уровней энергий, для которых получено невзвешенное среднеквадратичное отклонение $\sigma = 0,016 \text{ см}^{-1}$ и сумма квадратов отклонений для всех уровней энергии $\sum_i^I (E_i^{\text{эсп}} - E_i^{\text{выч}})^2 = 0,7 \text{ см}^{-2}$. В табл. 1 приведены коэффициенты смешивания для некоторых вращательных уровней энергий колебательного состояния (010). Начиная с $J \approx 19$, состояние (010) необходимо рассматривать совместно с близлежащими колебательными состояниями. Аналогично и состояние (000), начиная с $J \approx 21$, также необходимо рассматривать совместно с остальными (для $J \geq 26$ коэффициенты смешивания между отдельными вращательными уровнями энергий состояний (000) и (010) достигают 50%).

Коэффициенты смешивания для ряда вращательных уровней колебательного состояния (010)*

J	K _a	K _c	E _{экс} [11]	ΔE	%				
					(000)	(010)	(020)	(100)	(001)
19	8	12	7219,889	-9,7	-	70,2	29,4	0,3	0,1
20	14	7	9406,508	-23,2	-	99,2	0,7	0,1	-
20	14	6	9406,474	-19,5	-	99,7	0,3	-	-
21	2	20	6430,686	-30,8	4,1	95,9	-	-	-
21	4	17	7428,758	-48,9	0,4	99,5	0,1	-	-
21	9	13	8418,254	-35,7	-	93,2	6,7	0,1	-
21	14	7	9897,559	-52,2	-	61,2	35,6	3,1	0,1
21	15	7	10218,452	-20,6	-	99,7	0,2	0,1	-
21	15	6	10218,439	-66,2	-	95,1	2,0	2,5	0,4
22	14	8	10407,252	-58,0	-	95,8	3,9	0,3	-
23	10	14	-	-	-	85,5	14,0	0,5	-
23	14	9	-	-	-	61,3	36,2	2,4	0,1
25	0	25	7715,668	-12,0	3,2	96,8	-	-	-
25	1	25	7715,668	-27,7	3,4	96,6	-	-	-

* Энергии приведены в см⁻¹, ΔE = (E_{экс} - E_{выч}) · 10³ см⁻¹, знак «-» означает, что идентификация данного уровня не однозначна.

Расчет сдвигов и уширений линий полосы ν₂ молекулы Н₂О собственным давлением

Сдвиги (δ) и полуширины (γ) линий вычислялись двумя методами, а именно, методом Андерсона–Тсао–Карнатта (АТС) [12] и методом Робера–Бонами (RB) [13]. В обеих вычислительных схемах в потенциале взаимодействия учитывались вклады от диполь-дипольного, диполь-квадрупольного, диполь-октупольного, квадруполь-квадрупольного, квадруполь-октупольного взаимодействий и вклад поляризационной части потенциала. В методе АТС параметры (δ) и (γ) вычислялись как

$$\gamma + i\delta = \frac{nv}{c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} (\text{Re } \sigma_{J_2} + i \text{Im } \sigma_{J_2}), \quad (4)$$

где ρ_{J₂} – статистический вес КВ-уровня J₂ молекулы возмущающего газа; n = 2,47207 · 10¹⁹ – число молекул в 1 см³ при давлении 1 атм и температуре 296 К; v – средняя тепловая скорость сталкивающихся молекул (v = 8,3447 · 10⁴ см/с) и

$$\sigma_{J_2} = b_c^2 / 2 + \int_{b_c}^{\infty} b S(b) db. \quad (5)$$

Формулы для расчета различных вкладов в функции прерывания S(b) = S₁(b) + S₂(b) приведены в [2]; b – прицельный параметр. Параметр b_c = Sup {b₀, b_{min}}, b_{min} = 2,71 Å, и b₀ вычислялось из уравнения

$$\text{Re } S_2(b_0) + |\text{Im } S_1(b_0)| = 1 \quad (6)$$

(модификация Германа и Типпинга, см. [2]). Уравнения (4)–(6) справедливы для конкретного перехода (i) → (f). Вычисление интеграла в (5) проводилось численно.

В более сложном методе Робера–Бонами [13] для расчета σ_{J₂} необходимо проводить двойное интег-

рирование по прицельному параметру (b) и по скорости сталкивающихся частиц (v) с учетом функции распределения молекул по скоростям F(v). В обозначениях работы [2] выражение для σ_{J₂} имеет вид

$$\sigma_{J_2} = \int_0^{\infty} b db \int_0^{\infty} v dv F(v) [1 - (1 - S_2^{\text{middle}'}) \times \exp(-S_1 - S_{2,i}^{\text{outer}} - S_{2,f}^{\text{outer}*} - S_2^{\text{middle}'})].$$

В этом методе мы не учитывали вклады, следующие от атом-атомного потенциала, и искривления траекторий сталкивающихся частиц.

Для диагонального матричного элемента μ(V, J, K_a, K_c) от оператора эффективного дипольного момента в базисе КВ волновых функций использовалось приближение μ(V, J, K_a, K_c) = μ(V, J, K_a) = μ(V, J, K) (т.е. диагональная в базисе вращательных волновых функций симметричного волчка часть эффективного дипольного момента), а для функции μ(V, J, K) – Паде-аппроксиманта

$$\mu(V, J, K) = h_0 + \frac{h_1^2}{h_1 - h_2}, \quad (7)$$

в которой

$$h_0 = h_{000}, \quad h_1 = h_{200} J(J+1) + h_{020} K^2,$$

$$h_2 = h_{400} [J(J+1)]^2 + h_{220} J(J+1) K^2 + h_{040} K^4. \quad (8)$$

Числовые параметры h_{nmk} в (8) зависят от колебательного состояния; их значения взяты из [14].

Наиболее полное экспериментальное исследование коэффициентов сдвига и уширения линий полосы ν₂ Н₂¹⁶О собственным давлением представлено в [15]. В табл. 2 приведены числовые характеристики, полученные из сравнения вычисленных и экспериментальных [15] значений для сдвигов (δ) и полуширин (γ). Всего использовано 981 значение для линий

Таблица 2

Статистика сравнения вычисленных и экспериментальных [15] значений для сдвигов (δ) и полуширин (γ) линий полосы ν_2 молекулы H_2^{16}O в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Δ	δ				γ			
	ATC		RB		ATC		RB	
	N	$N/N_{\text{общ}}, \%$	N	$N/N_{\text{общ}}, \%$	N	$N/N_{\text{общ}}, \%$	N	$N/N_{\text{общ}}, \%$
0–10%	128	18,1	139	19,7	13	1,8	505	71,1
10–20%	112	15,8	104	14,7	502	70,7	189	26,6
20–30%	108	15,3	92	13,0	191	26,9	14	2,0
30–50%	106	15,0	120	17,0	3	0,4	1	0,1
$\geq 50\%$	253	35,8	252	35,6	1	0,1	1	0,1
$\Sigma, \text{см}^{-2}/\text{атм}^2$	0,05		0,05		2,61		0,49	
$\sigma, \text{см}^{-1}/\text{атм}$	0,0086		0,0087		0,061		0,026	
χ	9,6		8,1		0,18		0,098	
$N_{\text{общ}}$	707				710			

поглощения с $J \leq 20$ и $K_a \leq 10$. В табл. 2 приведены интервалы отклонений вычисленных значений от экспериментальных $\Delta = |(d^{\text{экс}} - d^{\text{выч}})|/d^{\text{экс}}$ (%) для величин $d \equiv (\delta, \gamma)$, N – количество линий, для которых получена такая погрешность, $N/N_{\text{общ}}$ – это же количество линий в процентном отношении к общему количеству линий $N_{\text{общ}}$, для которых известно экспериментальное значение d . Величины Σ , σ и χ определены соотношениями

$$\Sigma = \sum_i^{N_{\text{общ}}} (d_i^{\text{экс}} - d_i^{\text{выч}})^2;$$

$$\sigma = \left\{ \sum_i^{N_{\text{общ}}} (d_i^{\text{экс}} - d_i^{\text{выч}})^2 / N_{\text{общ}} \right\}^{1/2};$$

$$\chi = \left\{ \sum_i^{N_{\text{общ}}} ((d_i^{\text{экс}} - d_i^{\text{выч}})/d_i^{\text{экс}})^2 / N_{\text{общ}} \right\}^{1/2}.$$

Из табл. 2 видно, что достигнуто хорошее качество описания экспериментальных данных для полуширины линий в методе RB. Для сдвигов линий оба метода дают неважное качество описания экспериментальных данных.

Сравнение экспериментальных и вычисленных значений для полуширин линий

Результаты табл. 2 показывают хорошее согласие вычисленных и экспериментальных [15] значений для полуширин линий γ : около 98% экспериментальных данных восстановлено с точностью не менее 20%. Рассчитанные значения γ могут быть использованы для оценки экспериментальных данных γ из других источников. Помимо работы [15] экспериментальные и вычисленные значения γ (около 150 значений γ) для полосы ν_2 молекулы H_2^{16}O имеются в [16, 17]. В [16] приведены данные и более ранних измерений γ для вращательных переходов и полосы ν_2 . В общем наблюдается хорошее согласие между экспериментальными данными для γ из [15] и [16], однако для ряда линий есть существенные расхождения. В основном это относится к линиям $(J K_a K_c) \rightarrow (J' K'_a K'_c)$, для которых $\Delta K_a = |K_a - K'_a| = 3$.

В табл. 3 приведены для сравнения все экспериментальные значения γ из [15, 16] для линий с $\Delta K_a = 3$,

Таблица 3

Экспериментальные и вычисленные значения полуширины ($10^{-3} \text{см}^{-1}/\text{атм}$) ряда линий с $\Delta K_a = 3$ для полосы ν_2 молекулы H_2O в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Частота $\nu, \text{см}^{-1}$	Идентификация	Эксперимент [16]	Эксперимент [15]	Расчет
1805,147	5 3 2 – 5 0 5	460	433	447
1835,894	6 3 3 – 6 0 6	377	430	440
1852,405	5 4 1 – 5 1 4	416	415	429
1856,260	6 4 2 – 6 1 5	361	400	414
1876,633	7 3 4 – 7 0 7	420	419	433
1888,818	8 4 4 – 8 1 7	440	403	416
1904,355	5 3 3 – 4 0 4	511	465	469
1904,762	4 4 1 – 4 1 4	455	410	433
1919,688	9 4 5 – 9 1 8	323	370	387
1925,071	5 4 2 – 5 1 5	445	378	407
1926,727	8 3 5 – 8 0 8	411	406	432
1939,126	9 5 4 – 9 2 7	402	350	373
1946,365	6 3 4 – 5 0 5	452	400	407
1951,130	6 4 3 – 6 1 6	419	347	370
1956,235	4 4 1 – 3 1 2	463	428	434
1959,633	5 5 0 – 5 2 3	417	356	392
1976,199	5 4 2 – 4 1 3	426	432	443
1987,340	4 4 0 – 3 1 3	361	-	423
1993,259	7 3 5 – 6 0 6	417	362	385

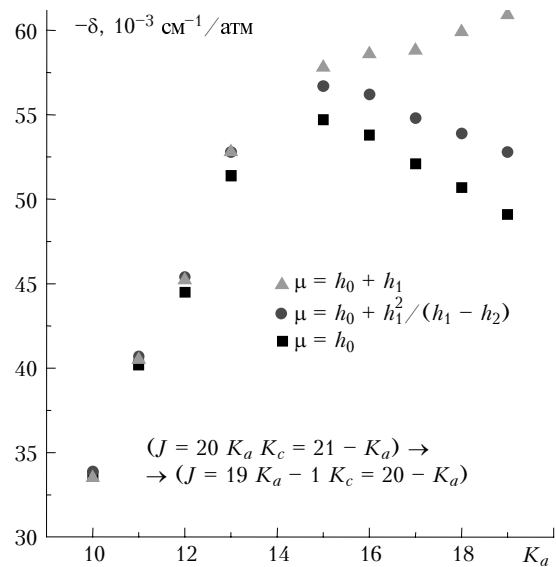
Частота ν , см^{-1}	Идентификация	Эксперимент [16]	Эксперимент [15]	Расчет
1998,924	6 4 3 - 5 1 4	488	413	432
2014,434	7 5 3 - 7 2 5	358	316	337
2020,536	8 4 5 - 8 1 8	346	323	349
2026,603	7 4 4 - 6 1 5	427	398	417
2027,025	5 4 1 - 4 1 4	415	438	439
2043,951	8 3 6 - 7 0 7	388	342	357
2060,484	8 4 5 - 7 1 6	416	371	390
2072,541	6 4 2 - 5 1 5	309	370	403
2090,362	5 5 1 - 4 2 2	366	365	394
2097,368	9 3 7 - 8 0 8	343	309	333
2100,433	9 4 6 - 8 1 7	381	336	359
2105,781	5 5 0 - 4 2 3	459	368	395
2106,347	6 5 2 - 5 2 3	441	377	400
2121,269	7 5 3 - 6 2 4	313	397	423
2124,888	7 4 3 - 6 1 6	315	385	397
2137,224	8 5 4 - 7 2 5	343	396	417
2145,468	10 4 7 - 9 1 8	380	310	330
2152,559	10 3 8 - 9 0 9	360	272	295
2156,565	9 5 5 - 8 2 6	306	368	393
2171,256	7 5 2 - 6 2 5	426	-	376
2181,344	10 5 6 - 9 2 7	308	345	369
2185,212	8 4 4 - 7 1 7	320	389	418
2208,737	11 3 9 - 10 0 10	314	220	258
2212,537	11 5 7 - 10 2 8	318	317	341
2248,031	12 4 9 - 11 1 10	276	236	261

и вычисленные в настоящей работе (методом RB). Из табл. 3 видно, что расхождения между экспериментальными значениями для полуширин линий могут достигать 25%.

Влияние вращательной зависимости дипольного момента

Эффективный дипольный момент молекулы для данного колебательного состояния является, в общем случае, вращательным оператором, и его матричные элементы в базе КВ волновых функций зависят от вращательных квантовых чисел. Нами протестированы три формы зависимости $\mu(V, J, K)$, которые соответствуют различным приближениям, используемым при получении эффективного дипольного момента. Первое приближение соответствует тому, что μ не зависит от J и K . В этом приближении $\mu(V, J, K) = \mu(V) = h_0$. Второе приближение соответствует тому, что в эффективном дипольном моменте учитывается квадратичная зависимость от элементарных вращательных операторов (т.е. до J_α^2 , $\alpha = x, y, z$). Это наиболее часто используемое приближение. В этом приближении $\mu(V, J, K) = h_0 + h_1$. Оператор h_1 определен формулой (8). И наконец, мы использовали приближение, в котором эффективный дипольный момент определен с точностью до квартичных элементарных вращательных операторов (до J_α^4) [14]. Чтобы избежать расходимости степенного представления эффективного дипольного момента (в данном случае по оператору J_z^2), при вычислении матричного элемента $\mu(V, J, K)$ мы использовали Паде-аппроксиманту (7) с коэф-

фициентами h_{nmk} , вычисленными в [14]. На рисунке показана зависимость сдвигов для группы линий ($J = 20 K_a K_c = 21 - K_a$) \rightarrow ($J' = 19 K_a - 1 K_c' = 20 - K_a$) от квантового числа K_a для различных форм $\mu(V, J, K)$. Квантовое число K_a соответствует оператору J_z .



Зависимость самосдвига ряда линий молекулы H_2O в полосе ν_2 от квантового числа K_a при различных представлениях вращательной зависимости эффективного дипольного момента молекулы

Из рисунка видно, что для квантовых чисел $K_a \leq 10$ все формы для $\mu(V, J, K)$ дают одинаковый результат, отличия в численных значениях для сдвигов линий появляются для $K_a > 10$ (все формы дают

одинаковый результат для любых K_a при расчете полуширин линий). Значение $K_a = 10$ приближенно соответствует радиусу сходимости степенной формы $\mu(V, J, K)$ для основного и (010) колебательных состояний [14]. Из рисунка видно, что наибольшие ошибки могут быть получены при использовании второй формы для $\mu(V, J, K)$. Это значит, что лучше вообще не учитывать вращательную зависимость эффективного дипольного момента при описании сдвигов линий с большими значениями K_a и K'_a , чем учитывать только квадратичную зависимость. В силу расходимости степенного представления для оператора эффективного дипольного момента такой учет может дать значительные погрешности в вычисленных значениях для коэффициентов сдвига.

Температурная зависимость коэффициентов сдвига и уширения

В работе проведен расчет коэффициентов δ и γ для 981 линии из [15] полосы ν_2 молекулы H_2O в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне температур от 296 до 850 К с шагом 50 К. Результаты будут представлены отдельно.

Табл. 4 показывает температурную зависимость двух линий, для которых известны экспериментальные

экспериментальные данные для полуширин линий полосы ν_2 молекулы H_2O в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, несмотря на то, что в расчетах не учитывался вклад от атом-атомного потенциала взаимодействия и искривления траекторий. Сравнение с расчетом по полному методу RB (см. табл. 4), показывает, что эти факторы несущественны, по крайней мере для рассмотренного диапазона вращательных квантовых чисел. Есть определенные проблемы с расчетом сдвигов линий.

Второй вывод заключается в том, что при расчетах параметров δ и γ при больших значениях квантового числа J (и любых K_a) необходимо учитывать резонансные взаимодействия колебательных состояний, включая и основное состояние. Это значит, что необходимо строить расширенные полиады взаимодействующих состояний. Кроме того, для вращательных состояний с большими значениями квантового числа K_a необходимо использовать асимптотически правильные формы для эффективного оператора дипольного момента. Точнее, из экспериментальных данных для коэффициентов сдвигов линий, обусловленных переходами на вращательные уровни энергий с большими квантовыми числами K_a , можно извлечь информацию о форме зависимости эффективного дипольного момента от вращательных операторов.

Таблица 4

Температурная зависимость $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ сдвигов (δ) и полуширин (γ) ($10^3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) для двух линий в полосе ν_2^*

Линия 1					Линия 2				
(7 7 0) \rightarrow (8 8 1) ($\nu = 2136,143 \text{ см}^{-1}$)					(8 6 3) \rightarrow (9 7 2) ($\nu = 2115,016 \text{ см}^{-1}$)				
$T, \text{ К}$	$\delta_{\text{выч}}$	$\gamma_{\text{экс}}$	$\gamma_{\text{выч}}^1$	$\gamma_{\text{выч}}$	$T, \text{ К}$	$\delta_{\text{выч}}$	$\gamma_{\text{экс}}$	$\gamma_{\text{выч}}^1$	$\gamma_{\text{выч}}$
296	-24,8	148 \pm 4	-	168	296	-20,3	233 \pm 6	-	257
408	-15,3	146 \pm 2	131	149	460	-8,5	227 \pm 7	191	204
522	-9,5	134 \pm 2	122	136	543	-5,4	197 \pm 6	176	186
616	-6,5	124 \pm 2	116	128	646	-2,9	180 \pm 5	160	169
708	-4,4	120 \pm 2	110	121	753	-1,3	160 \pm 4	147	155
839	-2,6	107 \pm 4	103	113	835	-0,5	150 \pm 7	139	145

* $\delta_{\text{экс}}(T = 296 \text{ К}) = -23,6$ для первой линии и $-20,9$ для второй линии [15]. Экспериментальные значения для $\gamma_{\text{экс}}$ при $T = 296 \text{ К}$ взяты из [15], для остальных значений температур – из [18, 19]. Вычисленные значения $\gamma_{\text{выч}}^1$ взяты из [18].

значения (они взяты из [18, 19]). Здесь же приведено сравнение с расчетом авторов [18]. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что вычисленные значения для полуширин линий практически совпадают с экспериментальными (экспериментальная температурная зависимость коэффициентов сдвига для этих линий нам не известна).

Заключение

Проведенные расчеты показывают, что метод Робера–Бонами вполне удовлетворительно описывает

1. Бьков А.Д., Сущица Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
2. Leavitt R.P. Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry. An irreducible tensor approach // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 11. P. 5432–5450.
3. Стариков В.И., Тютчев В.Г. Преобразование эффективного гамильтониана нежестких молекул типа X_2Y // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 88. Вып. 5. С. 761–767.
4. Starikov V.I. and Mikhailenko S.N. Expansion of the generating-function approach for non-rigid X_2Y -type molecules by means of the Borel-type summation // J. Phys. B. 2000. V. 33. N 11. P. 2141–2152.

5. *Тютерев В.Г., Стариков В.И., Толмачев В.И.* Асимптотика вращательных уровней энергий нежестких молекул типа H_2O . Производящие функции и радиусы сходимости // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 345–349.
6. *Tyuterev V.I.G.* The generating function approach to the formulation of the effective rotational Hamiltonian // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. P. 130–147.
7. *Перевалов В.И., Тютерев В.Г.* Центробежное искажение в молекулах типа асимметричного волчка при наличии резонанса Ферми // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. Вып. 4. С. 640–649.
8. *Перевалов В.И., Тютерев В.Г.* Эффективный центробежный гамильтониан с эмпирически восстанавливаемыми параметрами в случае резонансов Кориолиса в молекулах типа асимметричного волчка // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. Вып. 4. С. 644–650.
9. *Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Keppler K.A., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Mellau G., Klee S., Narahary K. Rao* The $2\nu_2$ band of water: Analysis of new FTR Measurements and high $-K_a$ transitions and energy levels // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 184. N 2. P. 330–349.
10. *Lanquetin R., Coudert L.H., Camy-Peyret C.* High-Lying rotational levels of water: Comparison of calculated and experimental energy levels for (000) and (010) up to $J = 25$ and 21 // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 195. N 1. P. 54–67.
11. *Polyansky O.L., Tennison J., Zbov N.F.* Spectroscopy from first principles: a breakthrough in water line assignments // Spectrochimica Acta. Part. A. 1999. V. 55. P. 659–693.
12. *Tsao C.J., Cornutte B.* Line-widths of pressurebroadened spectral lines // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1962. V. 2. N 1. P. 41–91.
13. *Robert D., Bonamy J.* Short range force effects in semi-classical molecular line broadening calculation // J. de Physic. 1979. V. 40. N 10. P. 923–943.
14. *Starikov V.I.* Forth order rotational Correction to the effective dipole moment of non-rigid asymmetric rotors // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 206. N 2. P. 166–171.
15. *Toth R.A., Brown L.R., Plymate C.* Self-broadened widths and frequency shifts of water vapor lines between 590 and 2400 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 59. N 6. P. 529–562.
16. *Mandin J.P., Flaud J.M., Camy-Peyret C.* Measurements and calculated of self-broadening coefficients of lines belonging to the ν_2 band of $H_2^{16}O$ // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1980. V. 23. N 4. P. 351–370.
17. *Mandin J.P., Flaud J.M., Camy-Peyret C.* New measurements and improved calculations of self-broadening coefficients of lines belonging to the ν_2 band of H_2O // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1981. V. 26. N 6. P. 483–494.
18. *Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartmann J.M.* Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric-top molecules. III. Self-broadening case; application to H_2O // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. N 5. P. 2781–2789.
19. *Hartmann J.M., Taine J., Bonamy J., Labani B., Robert D.* Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric-top molecules. II. H_2O diode laser measurements in the 400–900 K range; calculations in the 300–2000 K range // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 1. P. 144–156.

A.E. Protasevich, S.N. Mikhailenko, V.I. Starikov. **High-excited rotational states of H_2O Self-broadening and shifting in the ν_2 band.**

Self-broadening and shifting coefficients in the ν_2 band of the H_2O molecule are calculated in two different computational schemes. The calculated values are compared with the experimental ones. It is analyzed how the dependence of the effective dipole moment on the rotational state affects the calculated parameters. The broadening and shifting coefficients are calculated using the multi-diagonal form of the molecular Hamiltonian that allows obtaining of correct rotation-vibration wave functions for high quantum numbers with allowance for different-type resonance interactions.