

Экспериментальный и теоретический анализ уширения и сдвига центров линий поглощения H_2O одноатомными газами в широком спектральном диапазоне

В.И. Стариков^{✉1}, Т.М. Петрова², А.М. Солодов²,
А.А. Солодов², В.М. Дейчули^{2*}

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

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зюева, 1

Поступила в редакцию 11.10.2022 г.;
после доработки 10.11.2022 г.;
принята к печати 10.02.2023 г.

Представлен обзор результатов, полученных в Институте оптики атмосферы им. В.Е. Зюева СО РАН и за рубежом при изучении уширения и сдвигов центров линий поглощения молекулы воды одноатомными газами He, Ar, Kr и Xe. Экспериментальные исследования в Институте были проведены в диапазоне 3200–11200 см^{-1} на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR. Коэффициенты уширения γ и сдвига δ были измерены для линий 24 колебательных полос с максимальными значениями колебательных квантовых чисел $v_1 = 3$, $v_2 = 6$, $v_3 = 3$ и максимальными значениями вращательных квантовых чисел $J = 14$, $K_a = 8$. Вычисления проведены полуклассическим методом с использованием эффективных потенциалов, зависящих от колебательных состояний H_2O . Выполнено сравнение экспериментальных и вычисленных значений γ и δ . С помощью аналитической модели $\gamma(\text{sur})$ проанализированы имеющиеся экспериментальные значения коэффициента уширения; в ряде случаев выявлена их несовместимость. Определены параметры модели $\gamma(\text{sur})$, которые позволяют сгенерировать коэффициенты уширения линий поглощения H_2O атомами He, Ar, Kr и Xe в диапазоне 350–14000 см^{-1} .

Ключевые слова: коэффициенты уширения и сдвига, молекула воды, одноатомный газ, потенциал межмолекулярного взаимодействия; broadening and shift coefficients, water molecule, monatomic gas, intermolecular potential.

Введение

Знание коэффициентов уширения линий поглощения водяного пара давлением одноатомных газов $A = (\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe})$ важно в первую очередь для астрофизических исследований. Гелий, наряду с водородом, является одним из основных газовых компонентов Солнца, присутствует в атмосферах Юпитера и Сатурна. Интерес к изучению уширения спектральных линий H_2O одноатомными газами носит фундаментальный характер, поскольку позволяет исследовать силы взаимодействия между молекулой воды и атомами. Рассматриваемые партнеры по столкновению не имеют колебательно-вращательной структуры и дипольного момента. Потенциал взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{O}-A$ формируется главным образом поляризационными (индук-

ционными и дисперсионными) силами. Эти силы можно детально исследовать через изучение коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий молекулы H_2O .

Молекула H_2O относится к нежестким трехатомным молекулам, колебания и вращение которых плохо описываются в приближении гармонического осциллятора и жесткого ротатора. Две нормальные моды колебаний в молекуле (валентные) связаны с изменениями связей $\text{H}-\text{H}$, $\text{H}-\text{O}$ и одна мода (деформационная) – с изменением угла HOH . Потенциальный барьер в линейной конфигурации молекулы по деформационной моде составляет порядка 11000 см^{-1} . С нежесткостью молекулы связаны сильные центробежные эффекты и наличие большого числа случайных резонансов, что приводит к определенным проблемам в расчетах высоковозбужденных колебательно-вращательных (КВ) состояний молекулы и вычислении уширения и сдвигов линий при переходе молекулы в эти состояния.

Отношение массы возмущающего атома A (m_A) к массе поглощающей молекулы H_2O ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) $m_A/m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,22; 1,12; 2,22; 4,65$ и $7,22$ для He, Ne,

*Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru); Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Владимир Михайлович Дейчули (dvm91@yandex.ru).

Ag, Kr и Xe соответственно, а поляризуемость атомов меняется от 0,205 (для гелия) до $4,01 \text{ \AA}^3$ (для ксенона).

Влияние массы уширяющего атома, его поляризуемости, различных типов движений атомов в молекуле H_2O на величину уширения и сдвига линий представляет значительный интерес и требует детального изучения. К настоящему моменту коэффициенты уширения и сдвига измерены для линий возмущенных атомами инертных газов более чем 30 колебательных полос молекулы H_2O из спектрального диапазона $0,7\text{--}14000 \text{ см}^{-1}$. Основные результаты приведены в [1–27]. Более 75% всей экспериментальной информации получено в Институте оптики атмосферы (ИОА) СО РАН, а в случае уширения и сдвига линий криптоном и ксеноном — около 95%.

Для теоретического анализа коэффициентов уширения γ и сдвига δ применяются два разных подхода. Первый подход основан на использовании полуклассической схемы вычислений коэффициентов γ и δ . Для проведения расчетов необходимо задать межмолекулярный потенциал взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{O}\text{--A}$, определить КВ волновые функции и частоты переходов в молекуле H_2O . Второй подход основан на использовании полуэмпирической аналитической функции $\gamma(\text{sur})$ для коэффициентов γ , зависящей от подгоночных параметров. Параметры определяются методом наименьших квадратов из совокупности экспериментальных значений γ , и далее функция $\gamma(\text{sur})$ используется для генерирования коэффициентов γ для линий, которые экспериментально не исследованы.

Цель настоящей работы — анализ экспериментальных данных о коэффициентах уширения и сдвига линий водяного пара давлением He, Ag, Kr и Xe и результатов расчетов этих коэффициентов с помощью двух вышеописанных подходов.

Эксперимент

Измерения спектров поглощения молекулы воды при уширенных давлением He, Ag, Kr и Xe были

выполнены в ИОА СО РАН с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR [28]. В качестве излучателя в спектрометре использовался вольфрамовый источник света, в зависимости от спектрального диапазона излучение регистрировалось InSb-или Si-детекторами. Применялись различные многоходовые оптические кюветы, которые обеспечивали оптический путь до 1058,44 м. Давление паров воды определялось с помощью датчика MKS Baratron с паспортной погрешностью 0,25%, давление смеси H_2O —буферный газ измерялось с помощью датчика давления DVR5. Все измерения проводились при комнатной температуре. Экспериментальные условия, при которых были зарегистрированы спектры, и соответствующие ссылки приведены в табл. 1.

Параметры линий определялись по двум моделям контура: традиционный контур Фойгта (V) и квадратичный профиль Фойгта, учитывающий зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул (qSDV). Для этого применялась процедура одновременной обработки с помощью метода наименьших квадратов спектров, зарегистрированных при разных условиях [29]. Для анализа параметров линий поглощения с помощью qSDV-профиля был использован алгоритм, приведенный в работах [30, 31]. Определялись следующие параметры спектральных линий: положение центра, интенсивность, коэффициенты самоуширения, уширения и сдвига, зависимости полуширины и сдвига от скоростей. Пример аппроксимации для одной из исследованных линий поглощения молекулы воды с помощью qSDV- и V-контуров показан на рис. 1: рассчитанные спектры для qSDV-контура хорошо совпадают с экспериментальными — видна лишь шумовая компонента экспериментального сигнала.

Погрешность измерения параметров линий зависит от погрешности измерения давления, температуры и погрешности, возникающей при подгонке контура спектральной линии. Основной вклад в общую погрешность вносят ошибки, связанные с подгонкой контуров. В работах [6–9, 11–13, 18, 20, 22, 23, 25, 26] мы рассматривали такие линии поглощения, для которых погрешность определения коэффициентов уширения и сдвига не превышала 3%.

Таблица 1

Условия эксперимента

Уши- ряющий газ	Спектральный диапазон, м^{-1}	Спектральное разрешение, см^{-1}	Давление паров H_2O , мбар	Давление буферного газа, мбар	Длина оптического пути, м	Источник
He	3000–9000	0,01	3,22–10,05	251–3193	10	[6]
	5000–7500	0,01	10,05	251–3193	10	[8]
	8600–9000	0,01	3,22–10,05	251–3193	10	[11]
	10200–11200	0,01	15	324–2065	10	[13]
Ar	3900–9000	0,01	18	264–873	10	[18]
	8600–9000	0,01	1,178	286–903	10	[20]
Kr	3985–9170	0,01	9	307–993	12,80	[22]
	8600–9070	0,01	10	307–797	12,80	[23]
Xe	4030–7690	0,01	9,9–11	265–867	12,80	[25]
	8600–9000	0,01	9,9–11	265–867	12,80	[26]

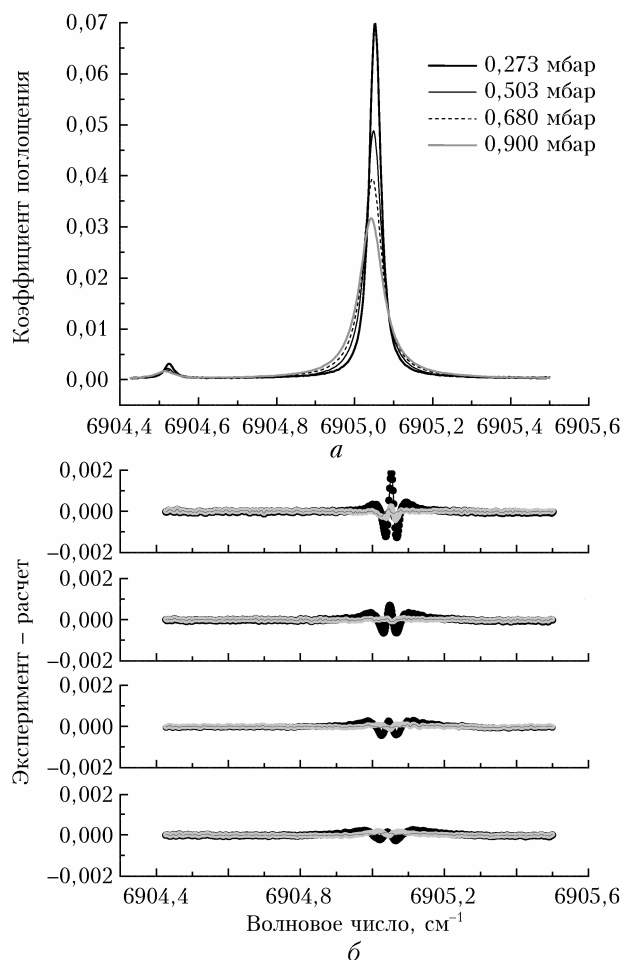


Рис. 1. Пример экспериментального спектра (линия поглощения H_2O с центром $6905,057269 \text{ см}^{-1}$) (а) и отклонений между экспериментальным и рассчитанным спектром при аппроксимации контурами V (черная кривая) и qSDV (серая кривая) (б)

Экспериментальные данные и их сравнение

В табл. 2 представлены экспериментальные данные по коэффициентам уширения и сдвига линий для переходов $(0, 0, 0) [J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (v_1, v_2, v_3) [J_f K_{af} K_{cf}]$ (J_i, K_{ai}, K_{ci} и J_f, K_{af}, K_{cf} – вращательные квантовые числа для начального (i) = $(0, 0, 0)$ и конечного (f) = (v_1, v_2, v_3) колебательных состояний в переходе $(i) \rightarrow (f)$).

Общее число исследованных линий для всех уширяющих атомов равно 3025, из них 484 линии для случая уширения He, 404 – Ar, 593 – Kr и 772 – Xe, т.е. 2253 линии изучены в ИОА СО РАН. Отдельные спектральные диапазоны и полосы поглощения исследовались неоднократно разными научными группами, поэтому есть возможность провести прямое сравнение экспериментальных данных по параметрам линий конкретных переходов. Это необходимо для оценки погрешности определения коэффициентов γ и δ .

Объявленная в экспериментальных исследованиях погрешность измерения параметров линий составляет несколько процентов. В табл. 3 для примера приведены экспериментальные коэффициенты уширения для одних тех же линий, отличающиеся более чем на 10% для случая уширения линий аргонном. Часть из приведенных в табл. 3 данных должна быть признана недостоверной. Ошибочные значения параметров линий могут быть выявлены уже на предварительном этапе, без каких-либо вычислений этих параметров полуклассическим методом. Для этого достаточно определить колебательную зависимость экспериментальных коэффициентов уширения и сдвига.

Таблица 2

Экспериментальные данные по коэффициентам уширения гелием, аргонном, криптоном и ксеноном линий колебательных полос $(0, 0, 0) \rightarrow (v_1, v_2, v_3)$ молекулы H_2O и статистика вычислений χ_{av} , %

Пара- метр	He				Ar				Kr				Xe				
$v_1\ v_2\ v_3$	N	$J_m; K_{am}$	Источник	χ_{av}	N	$J_m; K_{am}$	Источник	χ_{av}	N	$J_m; K_{am}$	Источник	χ_{av}	N	$J_m; K_{am}$	Источник	χ_{av}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
0 0 0	42	10; 9	[1–3]	8,6	3	6; 2	[2, 16, 17]	33,1	1	2; 2	[2]	29,0	18	14; 7	[5]	20,7	
0 1 0	23	15; 7	[4, 5]	13,0	46	15; 8	[4, 5]	21,0	19	15; 6	[4]	38,1		1	6; 1	[25]	5,6
0 2 0	10	7; 2	[6]	3,9	1	5; 1	[18]	16,0	1	5; 1	[23]	28,0		3	9; 2	[24]	16,6
1 0 0	7	9; 5	[6]	6,4	16	10; 5	[18]	9,8	10	9; 5	[23]	9,3		2	8; 5	[24]	18,2
0 0 1														30	11; 8	[25]	11,6
0 0 1														2	8; 5	[24]	18,2
0 3 0	10	8; 3	[6]	3,1	45	14; 6	[18]	11,2	55	12; 6	[23]	8,0		75	13; 6	[25]	8,0
1 1 0	11	7; 3	[7]	10,6	34	9; 4	[18]	9,0	19	8; 3	[23]	8,9		35	10; 3	[25]	11,7
1 1 0									59	9; 6	[23]	8,3		61	11; 7	[25]	9,4
1 1 0	16	6; 3	[6]	6,2	67	12; 6	[18]	9,0	159	12; 6	[23]	7,2		166	15; 7	[25]	7,6
1 1 0	8	7; 3	[8]	3,4													
0 1 1	32	9; 4	[9]	7,5													
0 1 1	42	10; 4	[7]	15,0													
0 1 1	28	11; 5	[6]	9,0													
0 1 1	30	11; 5	[8]	9,2													
0 4 0	2	8; 2	[12]	16,3													
0 4 0													1				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0 2 1	10	7; 3	[6]	6,9	50	8; 4	[18]	6,6								
0 2 1	29	8; 4	[8]	4,5	142	11; 8	[19]	14,7	54	9; 5	[23]	6,0	101	10; 5	[25]	6,1
1 2 0	3	5; 2	[8]	4,4	5	5; 2	[18]	10,0	7	6; 2	[23]	6,9	42	9; 4	[25]	6,2
1 2 0					9	5; 2	[19]	10,4								
1 0 1	10	8; 5	[6]	2,4												
1 0 1	16	9; 4	[8]	6,9	48	11; 5	[18]	6,1	51	11; 5	[23]	5,3	79	11; 6	[25]	6,4
1 0 1	4	6; 6	[10]	8,2	166	13; 7	[19]	17,1								
2 0 0	10	8; 3	[6]	3,5												
2 0 0	12	9; 4	[8]	5,9	37	9; 5	[18]	9,9	54	9; 6	[23]	4,9	60	9; 5	[25]	4,1
2 0 0	1	1; 1	[10]	0,9	139	13; 6	[19]	17,5								
0 0 2	6	6; 2	[8]	4,2	8	6; 3	[18]	11,6	13	6; 3	[23]	5,4	32	8; 4	[25]	
0 0 2					10	9; 9	[19]	28,5								
0 5 0					1	4; 1	[12]	20,7								
1 1 1	96	10; 5	[11]	5,4	87	10; 2	[20]	7,3	96	9; 4	[22]	4,3	72	9; 4	[26]	7,7
0 6 0	2	7; 2	[12]	3,3	3	7; 3	[12]	25,1	1	5; 2	[23]	21,5	1	5; 2	[25]	16,7
2 1 0									5	5; 2	[23]	5,2				
0 1 2									6	5; 2	[23]	10,7				
2 0 1	55	8; 5	[13]	3,2												
0 0 3	6	4; 2	[13]	2,4												
3 0 0	3	4; 1	[13]	3,2												
1 2 1	12	6; 2	[13]	3,0												
1 3 0									2	6; 2	[23]	8,0				
0 3 1									1	5; 3	[23]	10,0	3	5; 3	[25]	5,3
2 1 1	14	6; 3	[14]	10,3												
2 1 1	14	7; 4	[15]	7,7												
2 0 2													2	3; 0	[27]	9,3
2 2 1					32	7; 4	[21]	6,4					3	3; 2	[27]	3,2
3 0 1					78	9; 7	[21]	4,9					33	6; 6	[27]	8,1
N_{vib}	30				25				20				21			
N_{tot}	562			7,0	1030				613				820			
ν	0,7–11200 cm^{-1}				0,7–13950 cm^{-1}				0,7–9170 cm^{-1}				1170–13950 cm^{-1}			

Примечание. J_m , K_{am} — максимальные значения вращательных квантовых чисел J и K_a нижнего вращательного уровня энергий, вовлеченного в переход. Коэффициенты γ для 14 линий с $J_m = 15$, $K_{am} = 6$ полосы ν_2 молекулы H_2O для случая уширения неонм приведены в [4], величина χ_{av} (19) определяет качество расчетов коэффициентов уширения γ по аналитической модели $\gamma(\text{sur})$ (27)–(30); N — число экспериментальных данных.

Таблица 3

Экспериментальные коэффициенты уширения аргон-ном линий H_2O (полоса $2\nu_2 + \nu_3$), различающиеся более чем на 10%

$J_f K_{af} K_{cf}$	$J_i K_{ai} K_{ci}$	[19]	[18]	[19]/[18]
2 1 2	2 1 1	0,0533	0,0454	1,2
2 2 1	3 2 2	0,0430	0,0384	1,1
5 3 2	5 3 3	0,0248	0,0298	0,8
4 4 0	5 4 1	0,0278	0,0248	1,1
5 4 1	5 4 2	0,0261	0,0232	1,1
7 3 4	6 3 3	0,0389	0,0336	1,2
8 2 7	7 2 6	0,0158	0,0261	0,6
2 1 2	2 1 1	0,0533	0,0454	1,2

Экспериментальная колебательная зависимость коэффициентов уширения

Экспериментальная колебательная зависимость коэффициентов уширения и сдвига может быть проанализирована на примере переходов $[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow [J_f K_{af} K_{cf}]$, имеющих одинаковый набор вращательных квантовых чисел для начального и конечно-го вращательных состояний, но относящихся к раз-

ным колебательным полосам $(0, 0, 0) \rightarrow (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$. На рис. 2 и 3 показаны значения коэффициентов γ для ряда линий из различных полос H_2O в случае уширения линий гелием, аргонм, криптоном и ксеноном.

Из анализа коэффициентов уширения линий H_2O , возмущенных He, для $N = 67$ переходов с одинаковыми наборами вращательных квантовых чисел, но в различных колебательных полосах, для отношения $r(\nu) = \gamma(\nu_1 + 1, \nu_2 + 1, \nu_3 + 1) / \gamma(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$, найдена эмпирическая зависимость

$$r(\nu) \approx 1,0 + 0,15\nu_1 - 0,015\nu_2. \quad (1)$$

В случае уширения Ar для $N = 54$

$$r(\nu) \approx 1,0 + 0,19\nu_1 + 0,02\nu_2, \quad (2)$$

в случае уширения Kr для $N = 48$

$$r(\nu) \approx 1,0 + 0,16\nu_1 + 0,03\nu_2, \quad (3)$$

и в случае Xe для $N = 71$

$$r(\nu) \approx 1,0 + 0,18\nu_1 + 0,09\nu_2. \quad (4)$$

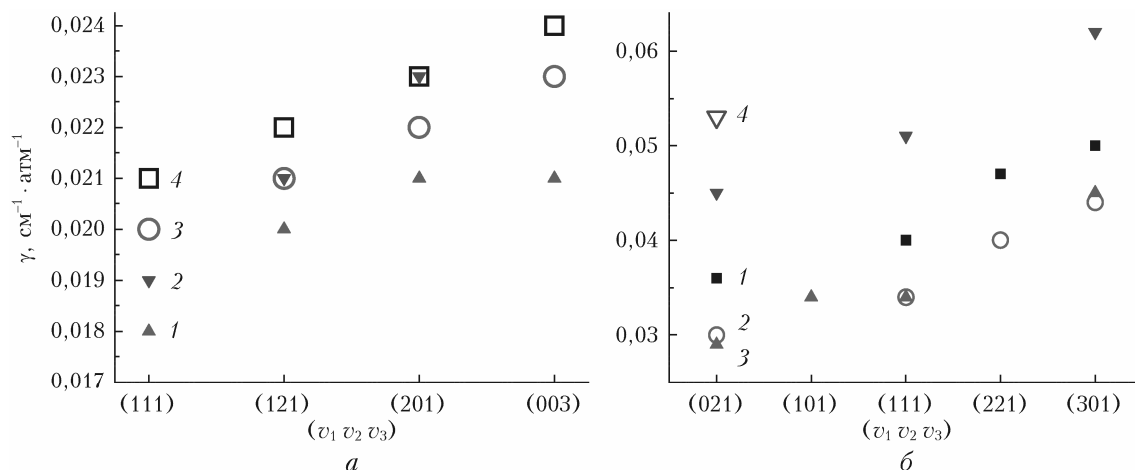


Рис. 2. Колебательная зависимость коэффициентов уширения линий поглощения H_2O , возмущенных He (а) и Ar (б): для He 1 соответствует переходу: $[101] \rightarrow [202]$, 2 – $[303] \rightarrow [202]$, 3 – $[414] \rightarrow [515]$, 4 – $[423] \rightarrow [423]$; для Ar 1 соответствует: $[312] \rightarrow [211]$, 2 – $[432] \rightarrow [331]$, 3 – $[533] \rightarrow [634]$, 4 – $[211] \rightarrow [212]$ (одно значение для линии 4 для состояния (021) из [19] – пример ошибочного значения)

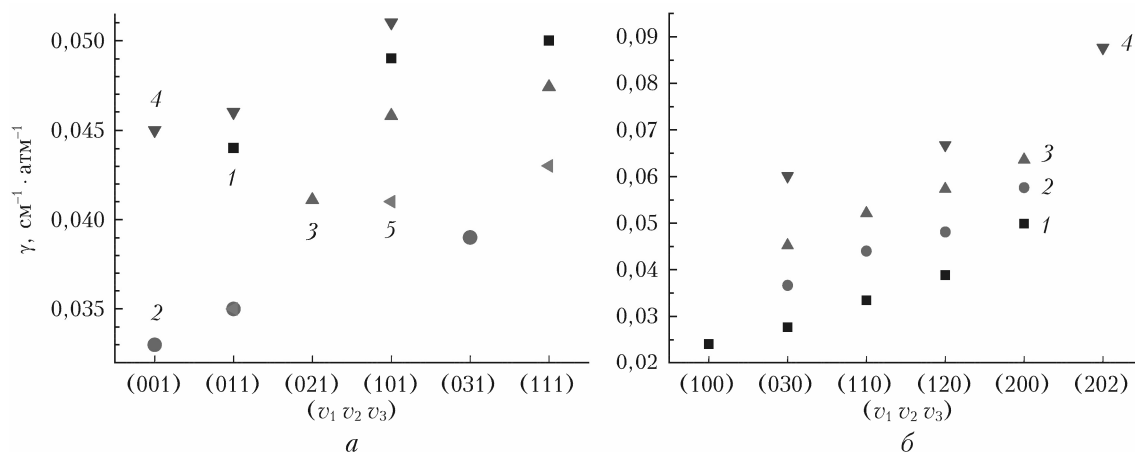


Рис. 3. Колебательная зависимость коэффициентов уширения линий поглощения H_2O , возмущенных Kr (а) и Xe (б): для Kr 1 соответствует переходу $[312] \rightarrow [431]$, 2 – $[532] \rightarrow [651]$, 3 – $[633] \rightarrow [532]$, 4 – $[707] \rightarrow [826]$, 5 – $[737] \rightarrow [836]$; для Xe 1 соответствует $[919] \rightarrow [808]$, 2 – $[707] \rightarrow [616]$, 3 – $[616] \rightarrow [505]$, 4 – $[303] \rightarrow [212]$ (для состояний (100) и (202) данные взяты из [24] и [27] соответственно)

Соотношения (1)–(4) показывают, что коэффициенты γ слабо зависят от квантового числа v_2 и сильно зависят от v_1 . Сравнение, например, для полос $2v_1$ и $2v_3$ показывает, что зависимость γ от v_1 и v_3 приблизительно одинакова. Общее правило такое: при переходе в вышерасположенный спектральный диапазон с увеличением квантовых чисел v_1 и v_3 коэффициенты уширения возрастают, изменение γ с увеличением квантового числа v_2 статистически плохо определяемо. Однако не все экспериментальные данные подчиняются этому правилу. Например, на рис. 2, б показаны два экспериментальных значения γ для линии $(0, 0, 0)[2\ 1\ 1] \rightarrow (0, 2, 1)[2\ 1\ 2]$. Значение γ для этой линии из [19] не подчиняется соотношению (3), сильно отличается от значения γ для этой линии из [18] и должно быть признано ошибочным. Более подробно этот вопрос обсуждается в разделе «Моделирование коэффициентов уширения».

Экспериментальная зависимость коэффициентов γ и δ от массы возмущающего атома

Влияние массы m_A возмущающего атома А на величину коэффициентов γ и δ наиболее ярко проявляется для линий, имеющих одинаковый набор колебательных и вращательных квантовых чисел в начальном и конечном КВ-состояниях. Наибольшее число N таких линий найдено в полосах v_3 ($N = 9$), $2v_2 + v_3$ ($N = 15$) и $v_1 + v_2 + v_3$ ($N = 43$). На рис. 4 показаны экспериментальные значения γ и δ для восьми линий из полосы $2v_2 + v_3$, возмущенных атомами He, Ar, Kr и Xe.

Усредненное по 15 линиям этой полосы отношение $\langle \gamma(A) / \gamma(\text{Xe}) \rangle = 0,31; 0,60$ и $0,75$ для He, Ar и Kr соответственно. Для 43 линий полосы $v_1 + v_2 + v_3$ и 9 линий полосы v_3 это отношение равно $0,27$;

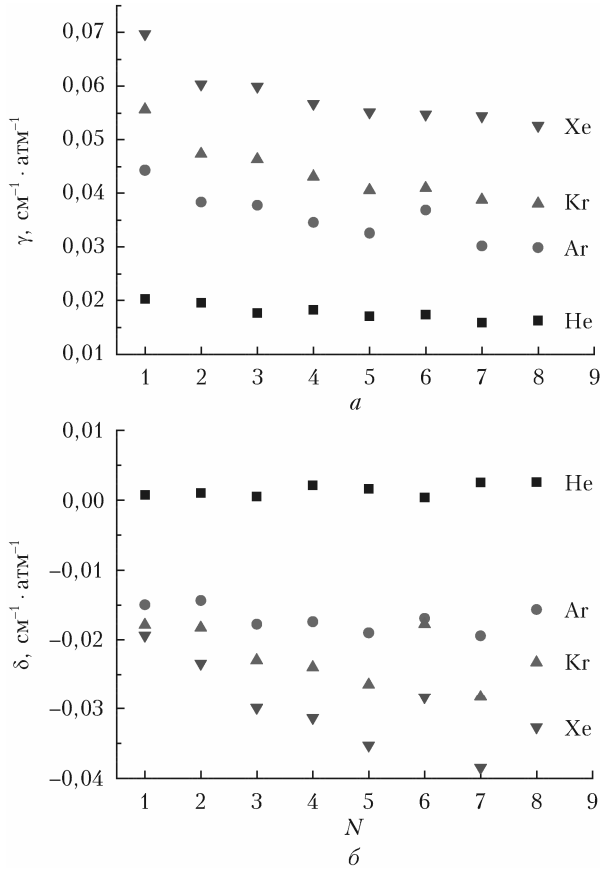


Рис. 4. Экспериментальные коэффициенты уширения (a) и сдвига (b) линий поглощения полосы $2v_2 + v_3$, возмущенные He, Ar, Kr и Xe: 1 соответствует переходу [312] $\rightarrow$ [313], 2 – [221] $\rightarrow$ [322], 3 – [413] $\rightarrow$ [514], 4 – [423] $\rightarrow$ [524], 5 – [524] $\rightarrow$ [625], 6 – [211] $\rightarrow$ [312], 7 – [533] $\rightarrow$ [432], 8 – [431] $\rightarrow$ [532]

0,54; 0,70 и 0,33; 0,64; 0,79 соответственно. Таким образом, отношение $\langle \gamma(A) / \gamma(Xe) \rangle$ зависит от колебательной полосы.

Коэффициенты сдвига линий (рис. 4) в случае возмущения атомами гелия имеют близкие к нулю положительные значения, а в случае аргона, криптона и ксенона – отрицательные.

Полуклассическая схема расчета

Коэффициенты γ и δ для КВ-перехода $(i) \rightarrow (f)$ рассчитывались в рамках полуклассического метода Робера–Бонами (RB) [32] по формуле

$$\gamma_{if} + i\delta_{if} = \frac{n_2}{c} \int_0^\infty \nu F(\nu) d\nu \times \int_{n_0}^\infty Dr_c dr_c [1 - \exp(iS_1 - S_{2,i}^{\text{outer}} - S_{2,f}^{\text{outer}*} - S_2^{\text{middle}*})], \quad (5)$$

где $F(\nu)$ – функция распределения по скоростям Максвелла–Больцмана; n_2 – плотность уширяющего газа; c – скорость света; ν – относительная скорость сталкивающихся частиц; r_c – наименьшее рас-

стояние между ними. Формула для Якобиана перехода D от переменных (b, ν) (b – прицельный параметр для столкновения) к переменным (r_c, ν) приведена в [32]. Нижний предел интегрирования r_0 во втором интеграле (5) зависит от изотропного потенциала взаимодействия в системе H_2O-A . При моделировании потенциалом Леннарда–Джонса (6)–(12) r_0 задается формулой (20) из [32]. Функции прерывания первого $S_1(b)$ и второго $S_2(b)$ порядков определяются потенциалом взаимодействия, помимо этого, в $S_2(b)$ входят так называемые резонансные функции [33, 34], зависящие от частот виртуальных переходов в H_2O . Они вычислялись в модели точных траекторий [35] и затем моделировались гиперболическими функциями [33]. Для расчета коэффициентов γ и δ необходимо вычислить матричные элементы $\langle \Psi | V(R) | \Psi' \rangle$ от потенциала взаимодействия $V(R)$ по волновым функциям Ψ и Ψ' КВ-гамильтониана H молекулы H_2O . В проводимых расчетах вместо функций Ψ использовались эффективные волновые функции $\tilde{\Psi}$, полученные при диагонализации матрицы эффективного гамильтониана $\tilde{H}$, построенного для соответствующего спектрального диапазона [36]. Были найдены функции $\tilde{\Psi}$ и уровни энергий $E(J, K_a, K_c)$ для всех колебательных состояний из табл. 2, распределенных по полиадам согласно [36]. Вследствие того что вместо функций Ψ используются эффективные функции $\tilde{\Psi} = e^{iS} \Psi$, вместо матричных элементов $\langle \Psi | V(R) | \Psi' \rangle$ из расчетных формул для коэффициентов уширения и сдвига использовались матричные элементы $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{V}(R) | \tilde{\Psi}' \rangle = \langle \Psi | V(R) | \Psi' \rangle$ с $\tilde{V}(R) = e^{iS} V(R) e^{-iS}$, где S – генератор унитарных преобразований, тот же генератор, что переводит исходный КВ-гамильтониан H к эффективному $\tilde{H} = U^* H U$ с $U = \exp(-iS)$. Диагональный матричный элемент $\langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{V}(R) | \tilde{\Psi}_n \rangle = \tilde{V}^{(n)}(R)$ в базисе эффективных колебательных функций $\tilde{\Psi}_n$ молекулы H_2O есть эффективный потенциал взаимодействия для системы H_2O-A , в которой молекула H_2O находится в данном колебательном состоянии $(n) = (v_1, v_2, v_3)$ [37]. Эффективный потенциал $\tilde{V}^{(n)}(R)$ использовался в виде суммы двух потенциалов

$$\tilde{V}^{(n)}(R) = \text{mod} \tilde{V}_{\text{isot}}^{(n)}(R) + V_{\text{anisot}}(R), \quad (6)$$

зависящего от (n) изотропного потенциала

$$\begin{aligned} \text{mod} \tilde{V}_{\text{isot}}^{(n)}(R) &= -\frac{\tilde{C}_6^1(n) + C_6^2}{R^6} + \frac{\tilde{C}_{12}^1(n) + C_{12}^2}{R^{12}} = \\ &= 4\tilde{\epsilon}^{(n)} \left[-\frac{(\tilde{\sigma}^{(n)})^6}{R^6} + \frac{(\tilde{\sigma}^{(n)})^{12}}{R^{12}} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

и анизотропного потенциала $V_{\text{anisot}}(R)$, не зависящего от (n) . Величины C_6^2 и C_{12}^2 в (7) определяются изотропной частью атом-атомного потенциала

$$\begin{aligned} V_{1,2}^{a-a}(R) &= \\ &= \sum_{l,\mu} D_{l\mu}^l(\Omega) \sum_{t=0}^4 \left(-\frac{|\mu|}{0} c_t^l \frac{E_{6+t}^l}{R^{6+t}} + \frac{|\mu|}{0} b_t^l \frac{D_{12+t}^l}{R^{12+t}} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

т.е. слагаемыми с $l = 0$ в (8), $\tilde{C}_6^{(1)}(n) + C_6^2 = 4\tilde{\epsilon}^{(n)} \cdot (\tilde{\sigma}^{(n)})^6$, $\tilde{C}_{12}^{(1)}(n) + C_{12}^2 = 4\tilde{\epsilon}^{(n)} \cdot (\tilde{\sigma}^{(n)})^{12}$, а параметры $\tilde{\epsilon}^{(n)}$ и $\tilde{\sigma}^{(n)}$ определены так, что $\tilde{V}_{\text{isot}}^{(n)}(R) = \tilde{\sigma}^{(n)} = 0$ и $\tilde{\epsilon}^{(n)}$ есть глубина потенциальной ямы $\tilde{V}_{\text{isot}}^{(n)}(R)$. Вклады $^{(n)}\tilde{V}_{\text{isot, long}}^{(\text{ind-disp})}(R) = -\tilde{C}_6^{(1)}(n)/R^6$ и $^{(n)}\tilde{V}_{\text{isot, shot}}^{(\text{ind-disp})}(R) = -\tilde{C}_{12}^{(1)}(n)/R^{12}$ — вклады от дальнегодействующего и близкогодействующего изотропного индукционного и дисперсионного потенциалов. Анизотропный потенциал $V_{\text{anisot}}(R)$ определяется слагаемыми с $l = 1, 2$ в разложении (8). Потенциал (7) получен в [38], в нем $D_{\mu}^l(\Omega)$ — вращательные матрицы, R — расстояние между центром тяжести молекулы H_2O и атомом А. Числовые коэффициенты b и c (с различными индексами) получены в [38], там же приведены формулы, связывающие величины E и D (также с различными индексами) с потенциальными параметрами d_{j-A} , e_{j-A} (индекс j нумерует атомы в молекуле H_2O) и параметрами r_{H} , r_{O} (расстояния от центра тяжести молекулы G до атомов H и O) и β (половина угла HGH в равновесной конфигурации молекулы H_2O).

Эффективный вклад

$$\tilde{C}_6^{(1)}(n) = [\tilde{\mu}(n)^2 + 3/2u \cdot \tilde{\alpha}(n)] \cdot \alpha_2 = C_6^1(0) + \sum_i \Delta C_{6,i} \cdot v_i + C_6^{(J)} \cdot J^2 + C_6^{(K)} \cdot J_z^2 + C_6^{(xy)} \cdot (J_x^2 - J_y^2) \quad (9)$$

из дальнегодействующего изотропного и индукционного потенциалов определяется эффективным дипольным моментом $\tilde{\mu}(n)$ молекулы H_2O и ее эффективной поляризуемостью $\tilde{\alpha}(n)$, $u = u_1 u_2 / (u_1 + u_2)$, u_1 и u_2 есть энергии ионизации молекулы и атома соответственно, α_2 — поляризуемость атома. Эффективные величины $\tilde{\mu}(n)$, $\tilde{\alpha}(n)$ и $\tilde{C}_6^{(1)}(n)$ могут быть вычислены с помощью теории возмущений, если известны первые и вторые производные для функций $\mu(q)$, $\alpha(q)$ и $C_6^{(1)}(q)$ по нормальным координатам q_i ($i = 1, 2, 3$) молекулы H_2O и ее внутримолекулярное силовое поле. Например, колебательная зависимость поляризуемости вычисляется по формуле

$$\alpha(n) = \alpha_0 + \frac{1}{2} \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \cdot \left(\alpha_{ii} - \sum_k \frac{f_{ikk} \alpha_k}{\omega_k} \right), \quad (10)$$

в которой α_k , α_{ii} — производные от $\alpha(q)$; f_{ikk} — кубические постоянные ангармоничности молекулы H_2O . Необходимые производные представлены в табл. 4.

Наборы 1 и 2 — различные результаты *ab initio* расчетов. С набором 3 из [39] колебательная зависимость поляризуемости H_2O , найденная по формуле (10), определяется как

$$\alpha(v_1, v_2, v_3) = 1,4613 + 0,042v_1 + 0,013v_2 + 0,042v_3 \text{ (Å}^3\text{)}; \quad (11)$$

с набором 4 из [12]:

$$\alpha(v_1, v_2, v_3) = 1,4613 + 0,041v_1 + 0,021v_2 + 0,043v_3 \text{ (Å}^3\text{)}. \quad (12)$$

Таблица 4

Производные для функции дипольного момента $\mu(q)$ (D) и поляризуемости $\alpha(q)$ (Å³) молекулы H_2O

Дипольный момент	Производные для $\mu(q)$	Поляризуемость	Производные для $\alpha(q)$			
			Набор			
			1	2	3	4
μ_0	-1,8549	α_0	1,46130	1,46130	1,46130	1,46130
μ_1	-0,0216	α_1	0,14500	0,14600	0,14600	0,14600
μ_2	0,1610	α_2	0,00660	0,00220	0,00220	0,00220
μ_{11}	0,0090	α_{11}	0,01600	0,01400	0,01400	0,01400
μ_{22}	0,0260	α_{22}	0,03100	0,02100	0,03800	0,05200
μ_{12}	-0,0082	α_{12}	0,00026	0,00026	0,00026	0,00026
μ_{33}	-0,0070	α_{33}	0,00960	0,01280	0,01280	0,01280

Примечание. Ссылки на работы, в которых определены производные, даны в [39].

Во всех наборах для производных от функции $\alpha(q)$ есть существенное отличие во второй производной α_{22} , которая сильно влияет на зависимость $\alpha(n)$ от квантового числа v_2 . В табл. 5 приведены производные для функции $C_6^{(1)}(q)$, коэффициенты $\Delta C_{6,i}$ и вращательные постоянные из формулы (9), определяющие колебательную и вращательную зависимости дальнегодействующей части эффективного изотропного потенциала (7).

Разложение в ряд по нормальным координатам близкогодействующей части изотропного потенциала (7), т.е. функции $C_{12}(q)$, неизвестно. Связь функций прерывания второго порядка $S_2(b)$ из (5) с анизотропным потенциалом определена в [38]. Функция прерывания первого порядка $S_1(b)$ из (5) для перехода $(i) \rightarrow (f)$ определяется разностью $\text{mod } \tilde{V}_{\text{isot}}^{(f)}(R) - \text{mod } \tilde{V}_{\text{isot}}^{(i)}(R)$ эффективных изотропных потенциалов в конечном и начальном КВ-состояниях. Для модельного потенциала $\text{mod } \tilde{V}_{\text{isot}}^{(i)}(R)$ (7)

$$S_1 = \frac{3\pi}{8v\hbar r_c^5} \left[-a_6 \Delta C_6 + a_{12} \frac{21}{32} \frac{\Delta C_{12}}{r_c^6} \right], \quad (13)$$

в котором константы a_6 и a_{12} определены в [6] (в приближении прямолинейных траекторий они равны 1). В расчетах γ и δ было найдено, что для вращательных квантовых чисел из табл. 2 вращательной зависимостью $\tilde{C}_6^{(1)}(n)$ (9) можно пренебречь, так что ΔC_p ($p = 6, 12$) полностью определяются колебательной зависимостью $\tilde{C}_p^1(n)$, т.е.

$$\Delta C_p = \Delta C_{p,1}v_1 + \Delta C_{p,2}v_2 + \Delta C_{p,3}v_3. \quad (14)$$

Учет случайных резонансов в функции S_1 для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ проведен в [8].

Функция S_1 оказывает существенное влияние на расчетные значения как коэффициентов сдвига, так и коэффициентов уширения при взаимодействии с тяжелыми атомами (аргон, криптон, ксенон). Основной вклад в (14) следует от разности поляризуемости молекулы H_2O в возбужденном (n) и основном ($n = 0$) колебательном состояниях. Величины $\Delta C_{6,i}$ из (14), найденные из анализа экспериментальных коэффициентов уширения и сдвига, приведены в табл. 6.

Таблица 5

Производные для функции $C_6^I(q)$ из дальнедействующего изотропного индукционно-дисперсионного потенциала для систем H_2O-A , коэффициенты $\Delta C_{6,i}$ и вращательные постоянные (все величины в $D^2 \cdot \text{\AA}^3$), определяющие по формуле (9) колебательную и вращательную зависимости дальнедействующей части эффективного изотропного потенциала (7)

Производные для $C_6^I(q)$	H_2O-He	H_2O-Ne	H_2O-Ar	H_2O-Kr	H_2O-Xe
$C_{6,0}^I$	6,70	12,5	46,0	66,3	100,8
$C_{6,1}^I$	0,62	1,14	4,16	5,97	9,02
$C_{6,2}^I$	-0,11	-0,22	-0,92	-1,39	-2,26
$C_{6,11}^I$	0,051	0,09	0,33	0,47	0,70
$C_{6,22}^I$	0,15	0,27	0,98	1,39	2,08
$C_{6,12}^I$	0,006	0,011	0,047	0,07	0,11
$C_{6,33}^I$	0,058	0,107	0,39	0,57	0,86
<i>Вычисленные и экспериментальные (a) коэффициенты $\Delta C_{6,i}$</i>					
$\Delta C_{6,1}$	0,17; 0,17 ^a	0,322	1,18; 1,03 ^a	1,70; 1,44 ^a	2,56
$\Delta C_{6,2}$	0,033; -0,007 ^a	0,06	0,20; 0,44 ^a	0,27; 0,38 ^a	0,38
$\Delta C_{6,3}$	0,19; 0,19 ^a	0,35	1,28; 1,22 ^a	1,85; 1,73 ^a	2,81
<i>Вращательные постоянные</i>					
$C_6^{(J)}$	0,00015	0,00028	0,0010	0,0016	0,0022
$C_6^{(K)}$	0,0010	0,00195	0,0076	0,012	0,018
$C_6^{(xy)}$	0,000015	0,000015	-0,0001	-0,0002	-0,0005
<i>Оптимальные потенциалы</i>					
$\varepsilon/k_B, K$	70,0		90,0	170,0	150,0
e_{H-A}	0,2		4,0	0,0	0,0
e_{O-A}	20,		50,0	0,0	0,0
d_{H-A}	$5,0 \cdot 10^{-3}$		1,62	0,76	6,37
d_{O-A}	7,6		5,0	1,0	23,89

Примечание. Расчеты коэффициентов $\Delta C_{6,i}$ и вращательных постоянных проведены с набором 3 для производных α_{ij} из табл. 4, параметры e и d даны в 10^{-12} эрг/ $\text{\AA}^6$ и 10^{-8} эрг/ $\text{\AA}^{12}$. В расчетах по формулам (10) и подобной формуле для $\bar{C}_6^{(1)}(n)$ [39] использовались ангармонические силовые постоянные $f_{111} = -1815,1$; $f_{112} = 106,2$; $f_{122} = 335,0$; $f_{222} = -381,7$; $f_{133} = -1855,8$; $f_{233} = 277,6$ из [40]. Поляризуемость α_2 для атомов A взята из [41].

Результаты *RB*-вычислений

Потенциалы (7) и (8) с набором параметров $\{\varepsilon(n) \equiv \varepsilon^{(n)}, \sigma(n) \equiv \sigma^{(n)}, e_{H-A}, e_{O-A}, d_{H-A}, d_{O-A}, \mu(n), \alpha(n)\}$ образуют эффективный колебательно зависящий потенциал взаимодействия для системы H_2O-A . Их нужно задать, чтобы начать вычисления по формуле (5). На первом этапе вычисления начинались с расчетов γ и δ для линий поглощения полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ (это наиболее интенсивная полоса в районе 1,1 мкм), при этом использовались стартовые наборы параметров, которые определялись по комбинационным правилам [42]:

$$\varepsilon_{1,2} = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2}; \quad \sigma_{1,2} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2. \quad (15)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к изотропным потенциалам для систем H_2O-H_2O и $A-A$ соответственно. Для систем $A-A$ они приведены в [42]. Для системы H_2O-H_2O параметры изотропного потенциала в форме потенциала Леннарда-Джонса (6)–(12) определяются неоднозначно, например в [38] указано 11 наборов параметров $\{\varepsilon_1, \sigma_1\}$. Для опреде-

ленности был выбран набор с $\varepsilon_1/k_B = 356 K$ и $\sigma_1 = 2,71 \text{\AA}$ [42]. По формуле (15) рассчитывались и параметры атом-атомного потенциала (8). Для этого предварительно находились $\varepsilon_{H,A} = (\varepsilon_{HH} \cdot \varepsilon_A)^{1/2}$, $\sigma_{H,A} = (\sigma_H + \sigma_A)/2$ (аналогично $\varepsilon_{O,A}$, $\sigma_{O,A}$) и из них вычислялись $e_{H-A} = 4\varepsilon_{H,A}(\sigma_{H,A})^6 \cdot k_B$, $d_{H-A} = 4\varepsilon_{H,A}(\sigma_{H,A})^{12} \cdot k_B$ (аналогично e_{O-A} , d_{O-A}), k_B – постоянная Больцмана. Параметры $\varepsilon_{H-H}/k_B = 11,2544 K$, $\sigma_{H-H} = 2,68259 \text{\AA}$, $\varepsilon_{O-O}/k_B = 51,8037 K$, $\sigma_{O-O} = 3,00578 \text{\AA}$ были взяты из [43]. Для расчета S_1 (13) необходимо задать $\Delta C_{p,i}$ в (14). В расчетах ΔC_6 из (13) определялась через соотношение (9), в котором значения дипольного момента $\mu(n)$ брались из [44], а значения $\alpha(n)$ (в $\text{\AA}^3$) вычислялись по формуле

$$\alpha(n) = 1,4613 + 0,04v_1 + 0,0043v_2 + 0,042v_3, \quad (16)$$

которая описывает результаты *ab initio* расчетов $\alpha(n)$ для состояний (0, 0, 0), (0, 1, 0), (1, 0, 0) (0, 0, 1) из [45]. Величина ΔC_{12} в (13) приравнивалась нулю. Формуле (16) соответствует набор 2 для производных от поляризуемости $\alpha(q)$. Качество описания

экспериментальных данных в RB -вычислениях (т.е. по формуле (5)) контролировалось с помощью нескольких величин. Размерные величины

$$rms_{\gamma} = \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{(\gamma_i^{(exp)} - \gamma_i^{(cal)})^2}{N} \right\}^{1/2} \quad (17)$$

(и аналогично rms_{δ}) определяют среднеквадратичные отклонения расчетных данных от экспериментальных. Величина

$$\chi = 100\% \cdot |1 - \gamma(cal)/\gamma(exp)| \quad (18)$$

определяет в процентном отношении качество описания коэффициента уширения для конкретного перехода, а величина

$$\chi_{av} = 100\% \cdot \sum_i^N |1 - \gamma_i(cal)/\gamma_i(exp)|/N \quad (19)$$

определяет качество описания вычисляемых коэффициентов уширения для совокупности N переходов, например, для линий из колебательной полосы или из спектрального диапазона.

Проведенные на первом этапе вычисления позволили сделать следующие выводы.

1. Стартовые параметры приводят в среднем для всех уширяющих атомов к величине $\chi_{av} \sim 20\%$.

2. Знаки по сдвигам совпадают с экспериментальными, за исключением сдвигов линий атомами гелия: в расчетах они отрицательные, а в эксперименте имеют близкие к нулю положительные значения. Для остальных уширяющих газов вычисленные δ занижены (по абсолютной величине) по отношению к экспериментальным данным.

Для согласования вычисляемых коэффициентов сдвига с экспериментальными значениями для системы H_2O-He в формуле (13) для функции прерывания первого порядка S_1 была введена величина ΔC_{12} , определяющая колебательную зависимость близкодйствующей части изотропного потенциала. Для остальных систем ΔC_{12} может быть приравнена к нулю.

Для выбранной полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ параметры $\epsilon(1, 1, 1)$ и $\sigma(1, 1, 1)$ из изотропного потенциала (7), значение поляризуемости $\alpha(1, 1, 1)$ в колебательном состоянии ($\nu_1 = 1, \nu_2 = 1, \nu_3 = 1$) из формулы (9), а также один или два (либо ни одного в зависимости от уширяющего атома) параметра из анизотропного потенциала подбирались вручную с тем, чтобы достичь минимума величины $rms_{\gamma} + rms_{\delta}$. Такой подбор позволил согласовать вычисления с экспериментом для сдвига линий и уменьшить величину χ_{av} более чем в два раза. Далее для остальных колебательных полос параметры $\epsilon(n) = \epsilon(1, 1, 1)$, e_{H-A} , e_{O-A} , d_{H-A} и d_{O-A} фиксировались к найденным значениям, а $\sigma(n)$ и $\alpha(n)$ для каждой колебательной полосы подбирались так, чтобы снова достичь минимума величины $rms_{\gamma} + rms_{\delta}$.

Таким образом были найдены оптимальные наборы $\{\epsilon/k_b, \sigma(n), e_H, e_O, d_H, d_O, \alpha(n)\}$ потенциалов

для колебательных полос $(0, 0, 0) \rightarrow (n) = (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ молекулы H_2O в системах H_2O-A . Они приведены в [6, 8, 13, 18, 22] для рассматриваемых уширяющих атомов, а также в табл. 5 (кроме $\sigma(n)$ и $\alpha(n)$).

По результатам вычислений можно заключить следующее.

1. Для линий полосы ν_2 с $J > 10$ получаются большие отклонения вычисляемых коэффициентов γ от экспериментальных значений. Для некоторых из таких линий сильно выражен эффект столкновительного сужения. Наиболее сильно он проявляется в случае уширения тяжелыми атомами. В используемом методе RB нет слагаемых, учитывающих этот эффект, но в расчетах он частично может быть сглажен переопределением параметров потенциала.

2. Межмолекулярные потенциалы для систем H_2O-A определяются неоднозначно из экспериментальных данных по коэффициентам уширения и сдвига [22, 46]. В табл. 6 в качестве примера приведены значения χ_{av} для 19 колебательных полос H_2O в системе H_2O-Xe , полученной с двумя различными потенциалами, дающими наилучшее качество описания коэффициентов γ и δ .

Таблица 6

Значения χ_{av} для 19 колебательных полос H_2O в системе H_2O-Xe , полученных с двумя межмолекулярными потенциалами

$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	$\sigma, \text{\AA}$ $\alpha, \text{\AA}^3$ χ_{av}			$\sigma, \text{\AA}$ $\alpha, \text{\AA}^3$ χ_{av}		
	Потенциал 1			Потенциал 2		
0 0 2	3,55	1,53	6,6	3,68	1,58	7,0
0 1 1	3,61	1,52	14,6	3,80	1,55	13,5
0 2 0	3,64	1,48	14,0	3,84	1,51	14,8
0 2 1	3,56	1,54	11,1	3,68	1,56	8,8
0 3 0	3,60	1,50	13,6	3,81	1,53	11,0
0 4 0	3,66	1,54	17,5	3,86	1,56	4,6
1 0 0	3,62	1,50	9,9	3,80	1,52	11,6
1 0 1	3,54	1,55	12,3	3,70	1,58	10,2
1 2 0	3,54	1,54	9,6	3,70	1,56	7,4
2 0 0	3,54	1,55	9,2	3,73	1,57	10,0
0 3 1	3,53	1,55	12,8	3,65	1,59	2,7
0 6 0	3,53	1,66	5,3	3,62	1,70	10,5
1 1 1	3,53	1,57	8,1	3,69	1,61	8,2
0 1 0	3,66	1,48	32,6	3,85	1,48	20,4
2 0 2	3,42	1,57	5,8	3,56	1,66	5,8
2 2 1	3,4	1,61	6,8	3,52	1,67	9,0
3 0 1	3,4	1,59	4,9	3,56	1,65	5,8

Параметры Потенциала 2 приведены в табл. 5. Параметры Потенциала 1 были найдены по комбинационным правилам (15), при этом $\epsilon_1, 2/k_B = 280 \text{ K}$, $e_{H-A} = 41,8$, $e_{O-A} = 118,0$, $d_{H-A} = 6,37 \cdot 10^4$; $2,39 \cdot 10^5$; параметры e и d определены в $10^{-12} \text{ эрг/\AA}^6$ и $10^{-12} \text{ эрг/\AA}^{12}$ соответственно. Потенциал 2 вообще не содержит дальнедействующего вклада в анизотропной части. Качество расчетов коэффициентов уширения и сдвига с двумя разными потенциалами практически одинаковое. Сильное отличие наблюдается только в коэффициентах γ , вычисленных для линий с $J > 10$ в полосе ν_2 . Потенциал 2 дает более точные результаты; для него $\chi_{av} = 20,4\%$, для Потенциала 1 $\chi_{av} = 32,6\%$.

На рис. 5 в качестве примера приведены вычисленные значения γ для двух вращательных ветвей из четырех колебательных полос, разных по симметрии, в случае уширения линий ксеноном. Верхние четыре графика получены с Потенциалом 1, нижний график — с Потенциалом 2.

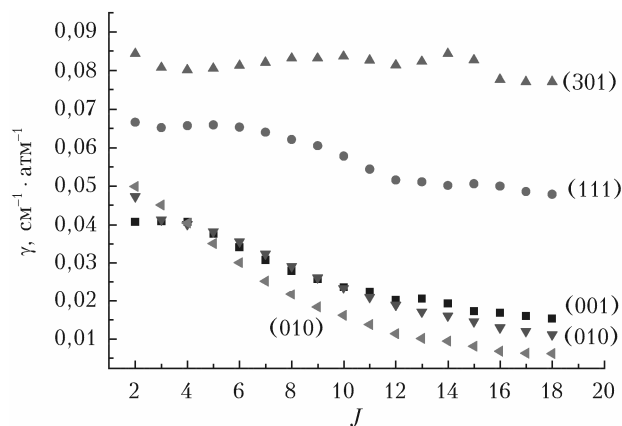


Рис. 5. Коэффициенты уширения, вычисленные для вращательной ветви $[J\ 0\ J] \rightarrow [J+1\ 0\ J+1]$ в колебательных полосах v_3 , $v_1 + v_2 + v_3$, $3v_1 + v_3$ и для ветви $[J\ 0\ J] \rightarrow [J-1\ 1\ J-1]$ в полосе v_2 для случая уширения ксеноном. Нижняя линия получена с Потенциалом 2, остальные линии с Потенциалом 1

Колебательная зависимость поляризуемости $\alpha(n)$ (в $\text{\AA}^3$) молекулы H_2O , найденная из оптимальных $\alpha(n)$ из потенциала для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, определяется выражением

$$\alpha(n) = 1,4613 + 0,036v_1 + 0,0207v_2 + 0,0397v_3, \quad (20)$$

для потенциала $\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$

$$\alpha(n) = 1,4613 + 0,035v_1 + 0,018v_2 + 0,039v_3 \quad (21)$$

и для Потенциала 1 и Потенциала 2 системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$

$$\alpha(n) = 1,4613 + 0,038v_1 + 0,018v_2 + 0,038v_3, \quad (22)$$

$$\alpha(n) = 1,4613 + 0,048v_1 + 0,024v_2 + 0,059v_3.$$

Значение $\alpha(0) = 1,4613\ \text{\AA}^3$ фиксировалось к значению, найденному в *ab initio* расчетах — формула (16). Коэффициенты при колебательных квантовых числах в формулах (20)–(22) хорошо согласуются между собой. Потенциал 1 для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$ следует считать более физически обоснованным, чем Потенциал 2, который нужно рассматривать как «подгоночный», дающий более аккуратные расчеты коэффициентов γ с высокими J в полосе v_2 . Между тем зависимость от квантового числа v_2 в формулах (20)–(22), связанная с изгибным колебанием в молекуле, сильно отличается от зависимости v_2 из формулы (16). Для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ $\alpha(n)$ не определялась, она задавалась в формуле (16). Для согласования сдвигов с экспериментальными данными для каждой полосы подбиралось оптимальное значение ΔC_{12} в формуле (13). Значения ΔC_{12} приведены в [13].

Количество параметров для оптимальных потенциалов может быть значительно уменьшено, если определить аналитическую зависимость параметров $\varepsilon/k_b(n)$, $\sigma(n)$ и $\alpha(n)$. Колебательная зависимость $\varepsilon/k_b(n)$ и $\sigma(n)$ задается колебательной зависимостью изотропного индукционного и дисперсионного потенциалов. Дальнейшая часть этого потенциала с величиной $C_6(n)$ определяется колебательной зависимостью дипольного момента молекулы H_2O и ее поляризуемостью. Для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Xe}$ все расчеты проведены в предположении, что величина $C_{12}(n)$ из близкодействующей части изотропного потенциала от n не зависит. В этом случае из (7) следует, что

$$\sigma(n) = \left[\frac{C_{12}(n)}{C_6(n)} \right]^{1/6} = \frac{\sigma(0)}{(1 + \Delta C_6(n)/C_6(0))^{1/6}};$$

$$\varepsilon(n) = \frac{C_6(n)}{\sigma^6(n)} = \varepsilon(0) \cdot (1 + \Delta C_6(n)/C_6(0))^2. \quad (23)$$

Расчеты коэффициентов γ и δ с использованием формулы (12) для $\alpha(n)$ (с ней вычисляется $\Delta C_6(n)$) и далее формул (23) ($\varepsilon(0)/k_B = 84,9\ \text{K}$, $\sigma(0) = 3,52\ \text{\AA}$ для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, $\varepsilon(0)/k_B = 158,0\ \text{K}$, $\sigma(0) = 3,23\ \text{\AA}$ для $\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$) приводят практически к такой же точности определения этих коэффициентов, что и расчеты с оптимальными потенциалами, в которых $\sigma(n)$ подбиралась для каждой полосы отдельно, а $\varepsilon(n)$ фиксировалась к одному значению для всех полос. Дополнительные критерии выбора потенциала взаимодействия обсуждаются в [6].

Моделирование коэффициентов сдвига

Зависимость коэффициентов сдвига от вращательных и колебательных квантовых чисел моделировалась аналитической формулой

$$\delta = (x_1 + x_2(J_i + J_f) + x_3(K_{ai} + K_{af}) + x_4|K_{ai} - K_{af}|) \times \\ \times (1 + t_1v_1 + t_2v_2 + t_3v_3). \quad (24)$$

Параметры x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , t_1 , t_2 и t_3 из этой формулы определялись из подгонки выражения (24) к экспериментальным коэффициентам δ и приведены в табл. 7.

Внизу табл. 7 приведены статистические величины rms_δ (17) и χ_{av} (19), характеризующие качество расчетов. Величина rms_δ сравнима с той, что получена в полуклассическом методе. Наихудший результат по величине χ_{av} получен в случае сдвига линий гелием, и связано это с тем, что экспериментальные значения δ при сдвиге линий гелием близки к нулю, так что отношение $\delta(\text{cal})/\delta(\text{exp})$ в формуле (19) (в которой символ γ следует заменить на символ δ) для χ_{av} большое. Расчет коэффициентов δ в случае сдвига линий гелием более точен по полуклассическому методу.

Таблица 7

Параметры аналитической модели (24), найденные из подгонки к экспериментальным коэффициентам сдвига линий, $T = 296$ К

Параметр	H ₂ O–He	H ₂ O–Ar	H ₂ O–Kr	H ₂ O–Xe
ν , см ⁻¹	4000–10700	4000–14000	4000–7500	4000–7500
N	323	515	641	764
$(J_{\max}, K_{\max})$	(13, 5)	(14, 7)	(12, 6)	(15, 8)
x_1	0,0	$-0,296(66) \cdot 10^{-2}$	$-0,203(63) \cdot 10^{-2}$	$-0,280(62) \cdot 10^{-2}$
x_2	$0,526(134) \cdot 10^{-4}$	$-0,544(107) \cdot 10^{-4}$	$-0,856(240) \cdot 10^{-4}$	$-0,188(33) \cdot 10^{-3}$
x_3	$0,717(200) \cdot 10^{-4}$	0,0	$-0,390(152) \cdot 10^{-4}$	$-0,130(25) \cdot 10^{-3}$
x_4	$0,788(415) \cdot 10^{-4}$	$0,239(84) \cdot 10^{-3}$	$0,173(73) \cdot 10^{-3}$	$0,373(1042) \cdot 10^{-3}$
t_1	0,813(286)	2,328(548)	4,172(1373)	3,165(711)
t_2	0,0	0,815(224)	1,309(480)	1,01(257)
t_3	0,921(407)	2,456(654)	4,368(1467)	3,291(750)
rms_{δ} , $\cdot 10^{-3}$	1,1	3,9	3,6	5,3
χ_{av} , %	86,3	11,1	15,3	16,9

Примечание. Параметры x и rms_{δ} даны в см⁻¹ · атм⁻¹, параметры t безразмерны, N указывает на количество использованных в подгонке экспериментальных коэффициентов δ .

Формула (24) предполагает, что коэффициенты δ линейно зависят от вращательных квантовых чисел J и K_a . На рис. 6 показана вычисленная и экспериментальная зависимости δ от J для одной вращательной ветви из колебательной полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ в случае уширения линий He, Ar, Kr и Xe.

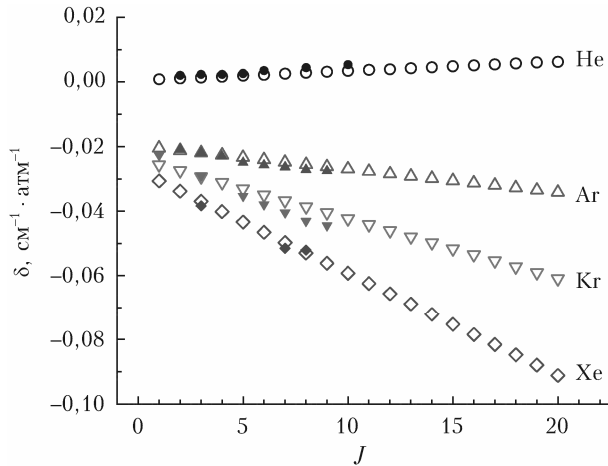


Рис. 6. Вычисленные по формуле (24) (светлые символы) и экспериментальные (темные символы) сдвиги линий $[J \ 1 \ J] \rightarrow [J+1 \ 1 \ J+1]$ в колебательной полосе $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $T = 296$ К

Сильнее всего зависимость от J выражена при сдвиге линий Хе, менее всего — при сдвиге линий Не и Ар. Для случая сдвига линий аргоном можно смоделировать [18] колебательную зависимость коэффициента сдвига, усредненного по всем линиям из колебательной полосы,

$$\langle \delta^{(n)}(\text{exp}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_i^{(n)}(\text{exp}) \quad (25)$$

как

272

$$\langle \delta^{(n)}(\text{exp}) \rangle = -0,009\nu_1 - 0,003\nu_2 - 0,011\nu_3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}. \quad (26)$$

Согласно этому выражению для линий в полосе ν_2 средний сдвиг линий составляет $-0,003 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Моделирование коэффициентов уширения

Коэффициенты уширения γ моделировались аналитической формулой

$$\gamma(\text{sur}) = x_2 \left\{ 1 / \text{Cosh} [x_3 (K_{ai} - x_4)] + 1 / \text{Cosh} [x_3 (K_{af} - x_4)] \right\}, \quad (27)$$

в которой величины x_k ($k = 2, 3, 4$) являются функциями вращательных и колебательных квантовых чисел:

$$x_2 = (x_{20} + x_{24} |K_{ai} - K_{af}|) f_1(v) / \text{Cosh} [(x_{21}(J_i + J_f) + x_{22}(K_{ci} + K_{cf})) f_2(v)] + x_{23}(J_i + J_f)(K_{ci} + K_{cf}) f_2(v), \quad (28)$$

для $k = 3, 4$

$$x_k = [x_{k0} + x_{k1}(J_i + J_f)] f_k(v). \quad (29)$$

Функции

$$f_s(v) = 1,0 + t_{s1}v_1 + t_{s2}v_2 + t_{s3}v_3 \quad (30)$$

($s = 1, 2, 3, 4$) определяют колебательную зависимость $\gamma(\text{sur})$. Термин sur в (27) означает поверхность. При фиксированном значении J_i $\gamma(\text{sur})$ есть поверхность в системе координат (J_i, K_{ai}, K_{af}) . Формула (27) моделирует резонансную функцию из функций прерывания второго порядка $S_2(b)$.

Обоснования для такого моделирования даны в [33, 34, 47]. В формулах (27)–(30) x_{2j} ($j = 0, 1, 2, 3, 4$), x_{30} , x_{31} и t_{sm} ($s, m = 1, 2, 3$) являются варьируемыми параметрами. Функция x_4 фиксировалась к нулю.

В табл. 8 приведены параметры модели $\gamma(\text{sur})$, найденные из подгонки выражений (27)–(30) к экспериментальным коэффициентам уширения γ .

В последних строчках указано число линий (в скобках в % от общего числа линий), для которых значение χ укладывается в данный интервал. Например, в случае уширения ксеноном 397(48,4%) означает, что для 397 линий из 820 (48,4% линий) точность вычисления χ укладывается в интервал $0,0 \leq \chi \leq 5\%$.

Точность расчетов по аналитической модели (27) в терминах величины χ_{av} меняется от 7,0% (в случае уширения гелием) до 12,5% (в случае уширения аргоном). Большое значение $\chi_{av} = 12,5\%$ в случае уширения линий аргоном связано с тем, что в используемых экспериментальных данных много ошибочных значений. Для отдельных линий $\chi > 100\%$. Значения χ_{av} для отдельных колебательных полос показаны в табл. 2. Это дает возможность определить, какие экспериментальные данные несовместны. Например, $\chi_{av} = 6,1\%$ для данных из полосы $\nu_1 + \nu_3$, полученных в [18], и $\chi_{av} = 17,1\%$ для той же полосы, изученной в [19]. Ряд экспериментальных значений для γ [19] должен быть признан ошибочным.

В табл. 9 приведен список линий, для которых найдены большие отклонения вычисленных по модели (27)–(30) коэффициентов γ от экспериментальных значений.

В общем случае расчет по модели (27)–(30) с параметрами из табл. 8 дает более точные значения коэффициентов уширения, чем расчет по полуклассическому методу. Формулы (27)–(30) и параметры из табл. 8 позволяют сгенерировать коэффициенты γ для всех линий поглощения из холодных колебательных полос H_2O в диапазоне от 350 до 14000 см^{-1} . Это может быть сделано без использования межмолекулярного потенциала для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$, волновых функций и частот переходов в молекуле H_2O . Опыт применения модели $\gamma(\text{sur})$ для расчета γ для линий, уширенных воздухом [48], показывает, что она может быть использована для расчетов γ из вышележащего диапазона.

На рис. 7 и 8 показано поведение коэффициентов уширения при больших значениях вращательных квантовых чисел J и K_a в двух вращательных ветвях полосы ν_1 . В обеих ветвях в асимптотике больших значений вращательно-квантовых чисел, когда $J \rightarrow \infty$ и $K_a \rightarrow J$, вычисленные значения $\gamma \rightarrow 0$.

Колебательная зависимость коэффициентов γ для всех уширяющих газов, кроме ксенона, линейная. Параметры t_{sk} из табл. 8 для функции $f_s(v)$ (30) уточняют найденную эмпирическую зависимость γ от колебательных квантовых чисел, формулы (1)–(4).

Таблица 8

Параметры аналитической модели $\gamma(\text{sur})$, найденные из подгонки выражений (27)–(30) к экспериментальным коэффициентам уширения линий молекулы H_2O гелием, аргоном, криптоном и ксеноном, $T = 296 \text{ K}$

Параметр	He	Ar	Kr	Xe
x_{20}	$0,9206(143) \cdot 10^{-2}$	$0,1719(35) \cdot 10^{-1}$	$0,2159(62) \cdot 10^{-1}$	$0,2623(70) \cdot 10^{-1}$
x_{21}	$0,5158(547) \cdot 10^{-1}$	$0,5318(379) \cdot 10^{-1}$	$0,7065(346) \cdot 10^{-1}$	$0,8719(473) \cdot 10^{-1}$
x_{22}	$-0,1083(61)$	$-0,9966(634) \cdot 10^{-1}$	$-0,1173(55)$	$-0,1458(75)$
x_{23}	0,0	$-0,1452(291) \cdot 10^{-2}$	$-0,1396(196) \cdot 10^{-2}$	$-0,1541(263) \cdot 10^{-2}$
x_{24}	0,0	$0,7475(1152) \cdot 10^{-3}$	$0,6894(1013) \cdot 10^{-3}$	$0,8922(1015) \cdot 10^{-3}$
x_{30}	0,1800(54)	0,2111 (44)	0,2377(41)	0,2660 (78)
t_{11}	0,1130(76)	0,1748(92)	0,1705(159)	0,1826(122)
t_{12}	0,0	0,0	$0,2185(909) \cdot 10^{-1}$	$0,6193(838) \cdot 10^{-1}$
t_{13}	0,1058(110)	0,1652(170)	0,1786(167)	0,1443(170)
t_{21}	0,0	0,0	0,0	$-0,1530(159)$
t_{22}	0,0	0,0	0,0	0,0
t_{23}	0,0	0,0	0,0	$-0,3190(195)$
t_{31}	0,0	0,0	0,0	$-0,1758(144)$
t_{32}	0,0	0,0	0,0	0,0
t_{33}	0,0	0,0	0,0	$-0,2402(201)$
N	562	1030	613	820
$\chi_{av}, \%$	7,0	12,5	7,6	6,6
$0,0 \leq \chi \leq 5 \%$	282 (50,2%)	330 (32,0%)	280 (45,7%)	397 (48,4%)
$5,0 < \chi \leq 10 \%$	155 (27,6%)	267 (25,9%)	191 (31,2%)	269 (32,8%)
$10,0 < \chi \leq 20 \%$	97 (17,3%)	269 (26,1%)	118 (19,2%)	129 (15,7%)
$20,0 < \chi \leq 50 \%$	28 (4,9%)	134 (13,0%)	20 (3,3%)	23 (2,8%)
$\chi > 50\%$	0 (0,0%)	30 (2,8%)	4 (0,6%)	2 (0,3%)
n_2	0,3660(16)	0,5796(41)	0,8956(133)	0,8989(99)

Примечание. Параметры x_{20} и x_{24} даны в $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, остальные параметры безразмерные; n_2 — температурный показатель из формулы (32).

Таблица 9

Линии в колебательных полосах (0 0 0) $\rightarrow$ ($v_1 v_2 v_3$)
молекулы H_2O , для которых расхождение
экспериментальных и вычисленных по модели $\gamma(\text{sur})$ (27)
значений γ ($T = 296$ К) превышает 30% (для He),
50% (для Ar), 20% (для Kr и Xe)

$v_1 v_2 v_3$	$J_f K_{af} K_{cf}$	$J_i K_{ai} K_{ci}$	$\gamma_{\text{exp}},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\gamma_{\text{cal}},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\chi, \%$
1	2	3	4	5	6

He					
0 0 0	9 9 1	8 8 0	0,0086 ^a	0,0058	32,5
0 0 0	10 10 0	9 9 1	0,0066 ^a	0,0046	30,3
0 1 1	8 4 4	7 4 3	0,0238 ^b	0,0160	32,7
0 1 1	9 4 6	8 4 5	0,023 ^b	0,0153	33,7
0 1 1	4 2 3	4 2 2	0,0141 ^c	0,0190	34,7
0 1 1	9 0 9	10 0 10	0,0190 ^b	0,0124	34,7
0 1 1	9 1 9	10 1 10	0,0218 ^b	0,0122	44,0
1 0 1	5 3 2	4 3 1	0,0141 ^c	0,0193	36,8
2 1 1	3 3 1	4 3 2	0,0342 ^d	0,0213	37,7

Ar					
0 2 1	6 5 1	5 5 0	0,0143 ^e	0,0224	56,6
0 2 1	6 4 3	6 4 2	0,0187 ^e	0,0290	55,0
0 2 1	8 2 7	7 2 6	0,0158 ^e	0,0278	75,9
0 2 1	7 3 5	7 1 6	0,0093 ^e	0,0336	260,
0 2 1	8 4 4	7 4 3	0,0158 ^e	0,0290	83,5
0 2 1	9 4 6	10 2 9	0,0134 ^e	0,0250	86,5
2 0 0	4 3 2	4 4 1	0,0162 ^e	0,0375	131,
2 0 0	7 2 6	7 3 5	0,0188 ^e	0,0361	92,0
2 0 0	8 1 8	8 2 7	0,0160 ^e	0,0299	86,8
2 0 0	9 2 7	10 3 8	0,0167 ^e	0,0295	76,6
2 0 0	11 1 10	11 2 9	0,0128 ^e	0,0227	77,3
2 0 0	10 2 9	11 1 10	0,0147 ^e	0,0222	51,0
2 0 0	12 5 8	13 4 9	0,0465 ^e	0,0214	53,9
2 0 0	11 1 10	12 2 11	0,0076 ^e	0,0183	140,

Kr					
0 0 0	3 1 3	2 2 0	0,0588 ^g	0,0417	29,0
0 1 0	5 4 1	4 3 2	0,0235 ^h	0,0323	37,0
0 1 0	9 3 7	8 0 8	0,0241 ^h	0,0299	24,0
0 1 0	12 2 10	11 3 9	0,0143 ^h	0,0209	46,1
0 1 0	13 2 12	12 1 11	0,0108 ^h	0,0145	34,2
0 1 0	14 1 13	13 2 12	0,0044 ^h	0,0117	165,
0 1 0	14 2 13	13 1 12	0,0041 ^h	0,0117	185,
0 1 0	14 3 12	13 2 11	0,0091 ^h	0,0141	54,9
0 1 0	16 0 16	15 1 15	0,0045 ^h	0,0055	22,2
0 1 0	16 1 16	15 0 15	0,0045 ^h	0,0055	22,2
1 0 0	4 4 0	3 1 3	0,0579 ⁱ	0,0453	21,7
0 0 1	13 3 11	12 1 12	0,0219 ^j	0,0163	25,5
0 1 1	8 6 2	7 6 1	0,0249 ⁱ	0,194	22,0
0 1 1	12 1 12	11 1 11	0,0123 ⁱ	0,0160	30,0
0 1 1	12 4 8	11 4 7	0,0370 ⁱ	0,0291	21,3
0 1 1	13 0 13	12 0 12	0,0181 ⁱ	0,0133	26,5
0 1 1	13 1 13	12 1 12	0,0169 ⁱ	0,0129	23,6
0 1 2	3 1 2	3 0 3	0,0493 ⁱ	0,0594	20,4
0 1 2	4 3 2	3 2 1	0,0413 ⁱ	0,515	24,0
0 2 0	6 6 1	5 1 4	0,0469 ^j	0,371	20,0
0 2 1	2 1 1	3 1 2	0,0410 ⁱ	0,0513	25,1
0 3 0	2 2 1	2 1 2	0,0553 ⁱ	0,0442	20,0
0 6 0	6 1 6	5 2 3	0,0552 ^j	0,0433	21,5

Ar					
1 0 1	5 2 3	5 4 2	0,0184 ^e	0,0411	123,
1 0 1	5 2 3	6 4 2	0,0244 ^e	0,0411	68,4
1 0 1	5 1 4	6 3 3	0,0212 ^e	0,0441	108,
1 0 1	7 6 2	7 6 1	0,0118 ^e	0,0224	89,8
1 0 1	7 6 1	7 6 2	0,0118 ^e	0,0224	89,8
1 0 1	8 2 7	8 2 6	0,0151 ^e	0,0327	116,
1 0 1	9 6 3	9 6 4	0,0153 ^e	0,0240	56,8

1	2	3	4	5	6
1 0 1	9 6 4	9 6 3	0,0153 ^e	0,0240	56,8
1 0 1	9 6 3	10 6 4	0,0152 ^e	0,0239	57,2
10 6 5	11 6 6	0,0115 ^e	0,0229	99,1	99,1
1 0 1	12 5 7	13 5 8	0,0460 ^e	0,0227	50,6
0 0 2	7 1 7	8 2 6	0,0217 ^e	0,0342	57,6
0 1 0	11 2 10	12 1 11	0,0082 ^f	0,0135	64,6
0 1 0	12 2 11	13 1 12	0,0068 ^f	0,0110	61,7
0 1 0	13 0 13	14 1 14	0,0046	0,0070	52,1

Xe					
0 1 0	2 0 2	3 3 1	0,0734 ^f	0,0537	26,8
0 1 0	7 0 7	7 3 4	0,0632 ^f	0,0448	29,1
0 1 0	7 1 7	8 2 6	0,0559 ^f	0,0373	33,2
0 1 0	10 3 8	11 2 9	0,0214 ^f	0,0259	21,0
0 1 0	11 2 10	12 1 11	0,0123 ^f	0,0170	38,2
1 0 0	9 2 7	8 1 8	0,0526 ^k	0,0414	21,2
1 0 0	9 4 6	8 1 7	0,0390 ^k	0,0476	22,0
1 0 0	9 9 0	8 8 1	0,0197 ^k	0,0116	41,1
1 0 0	10 9 2	9 8 1	0,0217 ^k	0,0131	39,6
1 0 0	8 1 8	9 0 9	0,0240 ^l	0,0344	43,3
1 0 0	11 7 5	10 6 4	0,0483 ^k	0,0287	40,5
1 0 0	11 3 8	10 2 9	0,0473 ^k	0,0355	24,0
0 0 1	8 5 4	7 5 3	0,0310 ^l	0,0384	23,8
0 1 1	8 7 1	7 7 0	0,0316 ^k	0,0221	30,0
0 1 1	9 8 2	8 8 1	0,0282 ^k	0,0197	30,1
0 1 1	10 1 9	11 1 10	0,0318 ^k	0,0384	20,7
0 1 1	12 1 11	13 1 12	0,0225 ^k	0,0288	28,0
0 1 1	14 0 14	15 0 15	0,0208 ^k	0,0162	22,1
0 1 1	16 0 16	15 0 15	0,0273 ^k	0,0133	51,2
0 3 0	5 2 3	5 1 4	0,0460 ^k	0,0573	24,5
0 3 0	7 0 7	8 1 8	0,0279 ^k	0,0342	22,5
1 0 1	4 0 4	5 2 3	0,0430 ^k	0,0715	66,0
1 1 0	3 0 3	4 3 2	0,0909 ^k	0,0647	28,8
1 1 0	6 4 3	6 1 6	0,0732 ^k	0,0568	22,4
1 1 0	12 5 8	11 4 7	0,0503 ^k	0,0372	26,0

Примечание. *a* – значения из работы [3], *b* – [7], *c* – [8], *d* – [14], *e* – [19], *f* – [5], *g* – [2], *h* – [4], *i* – [23], *j* – [12], *k* – [22], *l* – [24].

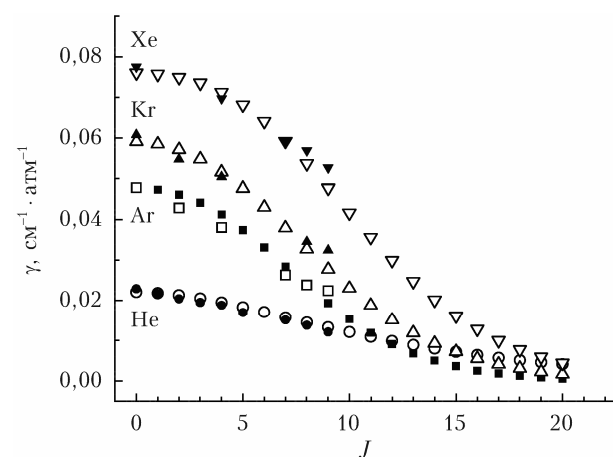


Рис. 7. Вычисленные по формулам (27)–(30) (светлые символы) и экспериментальные (темные символы) коэффициенты уширения γ линий $[J \ 0 \ J] \rightarrow [J+1 \ 0 \ J+1]$ в колебательной полосе $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $T = 296$ К

Зависимость от v_2 статистически плохо определяема, соответствующие параметры t_{s2} в функции $f_s(v)$ (30) равны нулю. Зависимость γ от v_1 и v_3 приблизи-

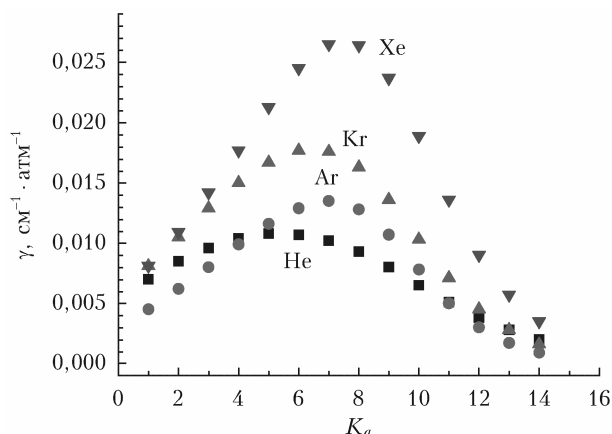


Рис. 8. Вычисленные по формулам (27)–(30) коэффициенты уширения линий $[J = 14 \ K_a \ K_c = J - K_a + 1] \rightarrow [J = 15 \ K_a - 1 \ K_c = J - K_a + 2]$ в колебательной полосе $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $T = 296 \text{ K}$

тельно одинакова. В случае уширения линий ксеноном проявляется нелинейная зависимость γ от колебательных квантовых чисел. Она необходима для описания экспериментальных данных в полосах $2\nu_1 + 2\nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ и $3\nu_1 + \nu_3$, лежащих в районе 13500 cm^{-1} [27].

Температурная зависимость коэффициентов $\gamma(\text{sur})$

Температурная зависимость коэффициентов уширения γ моделируется в литературе соотношением

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n, \quad (31)$$

справедливым для небольшого интервала температур, $T_0 = 296 \text{ K}$. Температурный показатель n для каждой линии подбирается либо из экспериментальных, либо из вычисленных значений $\gamma(T)$. Температурная зависимость аналитической модели (27) моделируется через температурную зависимость величин x_k (27)–(30) аналогичным соотношением:

$$x_k(T) = x_k(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_k}, \quad (32)$$

в котором $x_k(T_0)$ определяется выражениями (27)–(30) и параметрами из табл. 8, полученными для $T_0 = 296 \text{ K}$.

Для определения температурных показателей n_k предварительно в полуклассическом методе *RB* по формуле (5) с оптимальными потенциалами были вычислены значения $\gamma(T)$ для $T = 200, 250, 350, 380$ и 400 K для каждого уширяющего газа для нескольких полос. Например, в случае уширения ксеноном $\gamma(T)$ вычислялись для шести полос $2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2$, $2\nu_3$ и для тех линий, которые экспериментально исследованы для $T_0 = 296 \text{ K}$ (табл. 2). Формулы (27)–(30), (32) с фиксированными $x_k(T_0)$ при одном (n_2) или двух (n_2 и n_3) варьируемых параметрах подгонялись

к вычисленным значениям $\gamma(T)$, в результате определялись их оптимальные значения, дающие наилучшее согласие с вычисленными значениями $\gamma(T)$. В табл. 8 приведено значение n_2 , полученное в варианте расчета с одним варьируемым параметром. Фактически n_2 – это средний по всем линиям температурный показатель. Отметим, что при возрастании массы уширяющего газа показатель n_2 возрастает, и в случае уширения линий Kr и Xe показатели n_2 практически совпадают.

На рис. 9 для примера показана вычисленная с найденными n_2 температурная зависимость одной линии $[0 \ 0 \ 0] \rightarrow [1 \ 0 \ 1]$ для колебательной полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$. Наибольшая вариация в вычисленных значениях γ наблюдается при уширении Xe.

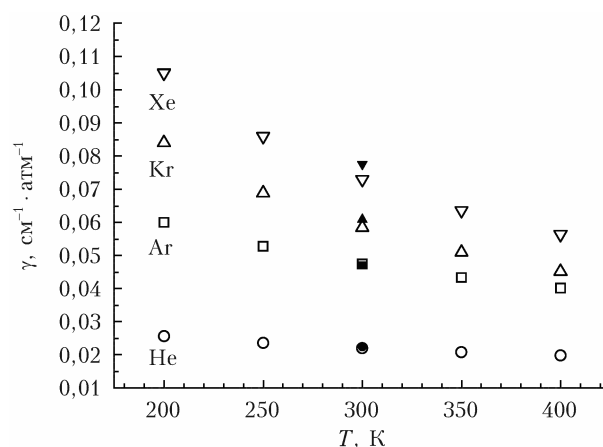


Рис. 9. Вычисленная температурная зависимость коэффициента уширения для линии $(0, 0, 0)[0 \ 0 \ 0] \rightarrow (1, 1, 1)[1 \ 0 \ 1]$, уширенной атомами He, Ar, Kr и Xe. Темными символами указаны экспериментальные значения γ для $T = 296 \text{ K}$

Совместный анализ коэффициентов уширения

Совместный анализ был проведен для $N = 2405$ коэффициентов уширения γ , полученных экспериментально для линий 35 колебательных полос, уширенных атомами He, Ne, Ar, Kr и Xe. Были выбраны данные, которые хорошо согласуются между собой. Целью проведения такого анализа являлась проверка предположения, что уширение линий H_2O рассматриваемыми атомами определяется одним доминирующим вкладом в потенциале взаимодействия $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$, который для разных атомов A отличается только величиной. Если это предположение справедливо, то возможна численная оценка отношения $\gamma(\text{A})/\gamma(\text{A}')$ для коэффициентов уширения, вызванных различными атомами. Для анализа использовалась аналитическая модель (27), в которой вместо функции x_2 (28) использовалась функция

$$x_2(\text{A}) = x_{20}(\text{A}) \left(1 + x_{24} |K_{ai} - K_{af}| f_1(v) / \right. \\ \left. / \text{Cosh} \left[(x_{21}(J_i + J_f) + x_{22}(K_{ci} + K_{cf}) + \right. \right. \\ \left. \left. + x_{23}(J_i + J_f)(K_{ci} + K_{cf}) \right) f_2(v) \right], \quad (33)$$

$$x_{20}(A) = x_{20}(\text{Xe})(1 + m(\text{He}) + m(\text{Ne}) + m(\text{Ar}) + m(\text{Kr})), \quad (34)$$

а функция x_3 по-прежнему имела вид (29). В $x_{20}(A)$ (34) подгоночные параметры $x_{20}(\text{Xe})$, $m(\text{He})$, $m(\text{Ne})$, $m(\text{Ar})$ и $m(\text{Kr})$ зависят от уширяющего атома А, они отличаются в наборе экспериментальных данных те данные, которые относятся к конкретному атому А. Все остальные параметры являются общими для всех атомов. Такая модель является универсальной для расчета коэффициентов γ в случае уширения линий атомами А.

Параметры модели, определенные в результате подгонки выражений (27), (29), (30), (33) и (34) к $N = 2405$ экспериментальным данным, представлены в табл. 10.

Т а б л и ц а 10

Параметры универсальной аналитической модели (27), (29), (30), (33), (34), найденные из одновременной подгонки к $N = 2405$ экспериментальным коэффициентам уширения линий H_2O атомами He, Ne, Ar, Kr и Xe

Параметр	Значение	Параметр	Значение
$x_{20}(\text{Xe})$	$0,2738(53) \cdot 10^{-1}$	x_{24}	$0,2727(300) \cdot 10^{-1}$
$m(\text{He})$	$-0,7045(35)$	x_{30}	$0,2092(24)$
$m(\text{Ne})$	$-0,6963(471) \cdot 10^{-1}$	t_{11}	$0,1991(74)$
$m(\text{Ar})$	$-0,4128(32) \cdot 10^{-1}$	t_{12}	$0,27869(484) \cdot 10^{-1}$
$m(\text{Kr})$	$-0,2582(35) \cdot 10^{-1}$	t_{13}	$0,1696(92)$
x_{21}	$0,7228(435) \cdot 10^{-1}$	t_{21}	0
x_{22}	$-0,1167(55)$	t_{22}	0
x_{23}	$-0,1745(141) \cdot 10^{-2}$	t_{23}	$-0,2015(151)$
N	2405		
$\chi_{av}, \%$	8,3		

Примечание. Параметр x_{20} дан в $\text{см}^{-1}/\text{атм}$, остальные параметры безразмерны.

Точность восстановления коэффициентов γ (определяемая величиной χ_{av}) составляет 8,3%, при этом для отдельных уширяющих газов $\chi_{av}(\text{He}) = 8,8\%$ ($N = 388$), $\chi_{av}(\text{Ne}) = 10,2\%$ ($N = 12$), $\chi_{av}(\text{Ar}) = 9,4\%$ ($N = 574$), $\chi_{av}(\text{Kr}) = 7,6\%$ ($N = 613$), $\chi_{av}(\text{Xe}) = 7,9\%$ ($N = 818$). Сравнение χ_{av} с χ_{av} , приведенных в табл. 7, показывает, что результаты расчета по этой модели лишь немного уступают по точности результатам расчета γ по модели (27)–(30), которая применялась для каждого уширяющего газа отдельно. Это показывает, что уширение линий молекулы H_2O атомами He, Ne, Ar, Kr и Xe происходит по одному механизму, т.е. в потенциале взаимодействия H_2O –А есть доминирующий вклад $C_n(A)/R^n$, в котором величина $C_n(A)$ разная для разных атомов.

Аналитическая модель (27), (29), (30), (33), (34) позволяет установить коэффициент пропорциональности между $\gamma(A)$, полученными для разных атомов А, и далее использовать этот коэффициент для расчета недостающих $\gamma(A)$. Например,

в случае уширения неоном есть экспериментальные данные только для полосы ν_2 , что недостаточно для восстановления потенциала взаимодействия для системы H_2O –Ne и расчета на его основе коэффициентов уширения. Эта трудность может быть преодолена с помощью описанной модели $\gamma(\text{sur})$ и параметров из табл. 10.

Согласно формулам (27) и (34) отношение для коэффициентов уширения $\gamma(A)/\gamma(A')$ определяется отношением $x_{20}(A)/x_{20}(A')$. По результатам проведенного анализа (например, для ксенона) $\gamma(A')/\gamma(\text{Xe}) = 1,0 + m(A')$, т.е.

$$\begin{aligned} \gamma(\text{Kr})/\gamma(\text{Xe}) &= 0,742 \pm 0,004, \\ \gamma(\text{Ar})/\gamma(\text{Xe}) &= 0,587 \pm 0,003, \\ \gamma(\text{Ne})/\gamma(\text{Xe}) &= 0,303 \pm 0,05, \\ \gamma(\text{He})/\gamma(\text{Xe}) &= 0,295 \pm 0,004. \end{aligned} \quad (35)$$

Полученные отношения близки к тем, что приведены в разделе «Экспериментальная колебательная зависимость коэффициентов уширения» при усреднении выборочных данных. Зависимость коэффициента уширения γ от m_A , $m_{\text{H}_2\text{O}}$ и от поляризуемости атома $\alpha(A)$ не является линейной. Пример расчета коэффициентов γ по модели (27), (29), (30), (33), (34) для одной вращательной ветви колебательной полосы $3\nu_1 + \nu_3$, в том числе атомами неоона, показан на рис. 10.

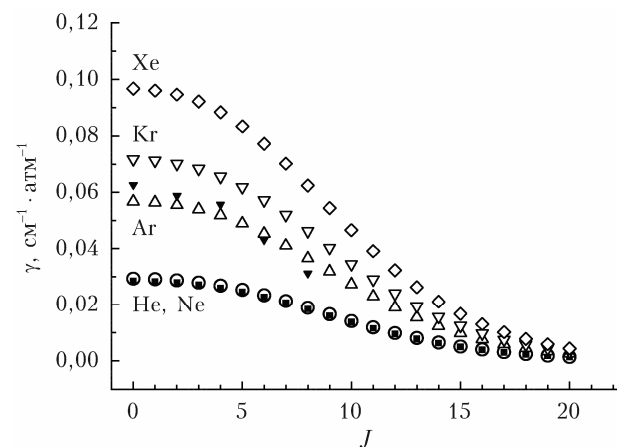


Рис. 10. Вычисленные по формулам (28), (30), (31), (34), (35) (светлые символы и темные квадраты) и экспериментальные (только для Ar – темные треугольники) коэффициенты уширения линий $[J \ 0 \ J] \rightarrow [J - 1 \ 0 \ J - 1]$ в колебательной полосе $3\nu_1 + \nu_3$, $T = 296 \text{ K}$

Этот рисунок и значения параметров $m(\text{Ne})$ и $m(\text{He})$ из табл. 10 показывают, что уширения линий неоном и гелием практически не различаются. В работе [49] был проведен подобный анализ, но в анализе для ксенона использовались экспериментальные данные только для полосы ν_2 . В [49] было получено $\gamma(\text{Kr})/\gamma(\text{Xe}) = 0,84 \pm 0,20$, что близко к приведенному в (35) отношению.

Заключение

По результатам анализа экспериментальных и вычисленных по полуклассическому методу и с помощью аналитической модели $\gamma(\text{sur})$ (27)–(30) коэффициентов уширения γ и сдвига δ линий поглощения водяного пара давлением He, Ar, Kr и Xe можно сделать следующие выводы:

1. Уширение и сдвиги линий давлением одноатомных газов существенно зависят от массы возмущающего атома. Наибольшие значения γ и δ (по абсолютной величине) найдены для линий, возмущенных ксеноном, наименьшие — гелием.

2. При переходе в вышерасположенный спектральный диапазон с увеличением квантовых чисел v_1 и v_3 коэффициенты уширения γ и сдвига δ (по абсолютной величине) возрастают, изменение γ с увеличением квантового числа v_2 статистически плохо определяемо.

3. Сдвиги линий поглощения H_2O давлением Ar, Kr и Xe отрицательны, сдвиги линий давлением гелия положительны и близки к нулю.

4. Уширение и сдвиги линий неоднозначно определяются потенциалами межмолекулярного взаимодействия в системе H_2O –А. Можно подобрать несколько потенциалов [22, 46], которые (приблизительно) будут с одинаковой точностью описывать экспериментальные данные. Потенциалы, параметры которых найдены по комбинационным правилам [42], восстанавливают экспериментальные данные в среднем с точностью до 20%, если эти данные не затрагивают линий, для которых существен эффект столкновительного сужения (узкие линии, большие вращательные квантовые числа $J > 10$). Для таких линий коэффициент уширения $\gamma \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$. В этом случае ошибка восстановления γ может достигать 50%. Улучшение качества расчетов γ и δ достигается варьированием потенциальных параметров. Например, в случае уширения тяжелыми атомами Kr и Xe для описания экспериментальных данных с $J > 10$ в полосе v_2 наиболее эффективен анизотропный потенциал, содержащий только отталкивающую часть. Точность расчетов с оптимальными потенциалами меняется от 6,5 до 11% для разных колебательных полос (за исключением полосы v_2 в случае уширения криптоном или ксеноном, для которой $\chi_{av} \sim 20\%$, и в случае уширения аргоном, где найдено большое количество неверных экспериментальных данных).

5. Для согласования экспериментальных и вычисляемых коэффициентов сдвига в случае взаимодействия H_2O с гелием необходимо учитывать колебательную зависимость близкорасположенной части изотропного потенциала, величина ΔC_{12} из формулы (13) для функции прерывания первого порядка $S_1(b)$ не равна нулю и должна быть учтена в этой функции. Для остальных партнеров по столкновению ΔC_{12} может быть фиксирована к нулю.

6. В расчетах в случае уширения линий Ar, Kr и Xe отмечено существенное влияние мнимой компоненты матрицы рассеяния (функции $S_1(b)$ в (6))

на вычисляемые коэффициенты уширения γ . По этой причине оптимальные параметры потенциалов находились из условия минимума величины $rms_\gamma + rms_\delta$, а не rms_γ и rms_δ по отдельности.

7. Зависимость поляризуемости α молекулы H_2O от валентных колебаний (квантовые числа v_1 и v_3), найденная из экспериментальных данных, хорошо согласуется с *ab initio* расчетами (формула (16)), зависимость от v_2 другая.

8. Коэффициенты сдвига линий атомами Ar, Kr и Xe с точностью от 11 до 17% в спектральном диапазоне $4000\text{--}7500 \text{ см}^{-1}$ могут быть описаны полиномиальной аналитической моделью, линейно зависящей от вращательных и колебательных квантовых чисел.

9. Коэффициенты уширения γ с точностью от 7,0% (уширение гелием) до 7,6% (уширение аргоном и криптоном) могут быть описаны неполиномиальной аналитической моделью $\gamma(\text{sur})$ (27)–(30) (в случае уширения аргоном величина $\chi_{av} = 12,5\%$ понижается до $\chi_{av} = 7,6\%$ для набора из $N = 574$ данных, свободных от ошибочных экспериментальных значений γ). В асимптотике больших вращательных квантовых чисел $\gamma(\text{sur}) \rightarrow 0$. В случае уширения ксеноном колебательная зависимость $\gamma(\text{sur})$ нелинейная. Для того, чтобы достичь согласия вычисляемых коэффициентов γ с экспериментальными данными из [27] для полос $2v_1 + 2v_3$, $2v_1 + 2v_2 + v_3$ и $3v_1 + v_3$, лежащих в районе 13500 см^{-1} , в модель $\gamma(\text{sur})$ введен множитель, определяющий нелинейную зависимость $\gamma(\text{sur})$ от колебательных квантовых чисел.

10. С точностью до 8,3% коэффициенты уширения γ могут быть описаны универсальной аналитической функцией $\gamma(\text{sur})$ (27), (29), (30), (33), (34), содержащей общие параметры для всех уширяющих атомов. Файл с $N = 2045$ экспериментальными и вычисленными по указанной модели значениями γ может быть предоставлен заинтересованным читателям.

11. Предложенная модель $\gamma(\text{sur})$ с параметрами из табл. 8 позволяет сгенерировать коэффициенты уширения γ линий H_2O для одноатомных газов He, Ar, Kr, Xe из спектрального диапазона $300\text{--}14000 \text{ см}^{-1}$. Модель $\gamma(\text{sur})$ может быть использована для расчетов γ для колебательных полос из выше лежащего диапазона, что показывает опыт применения модели к расчету γ в случае уширения линий воздухом [48].

12. Для линий из табл. 9 получено сильное расхождение вычисленных по модели $\gamma(\text{sur})$ (29)–(30) и экспериментальных коэффициентов γ . Эти линии, на наш взгляд, должны быть проанализированы повторно.

Финансирование. Анализ экспериментальных данных выполнен при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-77-00062), расчет — в рамках госзадания ИОА СО РАН и ТУСУР.

Список литературы

1. Dutta J.M., Jones C.R., Gotette T.M., De Lucia F.C. The hydrogen and helium pressure broadening of planetary temperature of the 183 and 380 GHz transitions of water vapor // *Icarus*. 1993. V. 102. P. 232–239.
2. Golubiatnikov G.Yu. Shifting and broadening parameters of the water vapor 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. P. 196–198.
3. Steyert D.W., Wang W.F., Sirota J.M., Donahue N.M., Reuter D.C. Hydrogen and helium pressure broadening of water transitions in the 380–600 cm⁻¹ region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2004. V. 83. P. 83–91.
4. 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.
5. 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. P. 1417–1722.
6. Petrova T.M., Solodov A.M., Starikov V.I., Solodov A.A. Vibrational dependence of an intermolecular potential for H₂O–He system // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2013. V. 129. P. 241–253.
7. Solodov A.M., Starikov V.I. Helium-induced half-widths and line shifts of water vapor transitions of the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands // *Mol. Phys.* 2009. V. 107. P. 43–51.
8. 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.
9. Solodov A.M., Starikov V.I. Broadening and shift of lines of the $\nu_2 + \nu_3$ band of water vapor induced by helium pressure // *Opt. Spectrosc.* 2008. V. 105. P. 14–20.
10. Zeninari V., Parvite B., Courtois D., Lavrentieva N.N., Ponomarev Y.N., Durr G. Pressure broadening and shift coefficients of H₂O due to perturbation by N₂, O₂, H₂, and He in the 1.39 μ m region: Experimental and calculations // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. P. 1697–1706.
11. Petrova T.M., Solodov A.M., Starikov V.I., Solodov A.A. Measurements and calculations of He-broadening and -shifting parameters of the water vapor transitions of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band // *Mol. Phys.* 2012. V. 110. P. 1493–1503.
12. Starikov V.I., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M. Study of the H₂O dipole moment and polarisability vibrational dependence by the analysis of rovibrational line shifts // *Spectrochim. Acta Part A*. 2019. V. 210. P. 275–280.
13. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I. Helium broadening parameters of water vapor in the 10,200–11,200 cm⁻¹ spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 2017. V. 331. P. 60–65.
14. Lucchesini A., Gozzini S., Gabbanini C. Water vapor overtones pressure line broadening and shifting measurements // *Eur. Phys. J. D* 8. 2000. P. 223–226.
15. Poddar P., Mitra S., Hossain M.M., Biswas D., Ghosh P.N., Ray B. Diode laser spectroscopy of He, N₂, and air broadened water vapour transitions belonging to the $(2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$ overtone band // *Mol. Phys.* 2010. V. 108. P. 1957–1964.
16. Bauer A., Godon M., Kheddar M., Hartmann J.M. Temperature and perturber dependences of water vapor line-broadening. Experiments at 183 GHz; calculations below 1000 GHz // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 1989. V. 41. P. 49–54.
17. Liebe H.J., Dillon T.A. Foreign-gas-broadening parameters of the 22-GHz H₂O line from refraction spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. P. 727–732.
18. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I. Measurements and calculations of Ar-broadening parameters of water vapour transitions in a wide spectral region // *Mol. Phys.* 2017. V. 115. P. 1642–1656.
19. Paul J.Y., Schroeder J., Cich M.J., Giorgetta F.R., Swann W.C., Coddington I., Newbury N.R., Drouin B.J., Rieker G.B. Speed-dependent Voigt line shape parameter database from dual frequency comb measurements at temperatures up to 1305 K. Part II: Argon-broadened H₂O absorption, 6801–7188 cm⁻¹ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2018. V. 217. P. 189–212.
20. 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 of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2014. V. 148. P. 116–126.
21. 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. P. 562–595.
22. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I. Measurements and calculations of Kr-broadening and shifting parameters of water vapour transitions in wide spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 2020. V. 371. P. 111301.
23. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I. Measurements and calculations of krypton broadening and shifting parameters of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band of H₂O // *J. Mol. Spectrosc.* 2019. V. 365. P. 111209.
24. Lisak D., Rusciano G., Sasso A. An accurate comparison of line shape models on H₂O lines in the spectral region around 3 μ m // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 227. P. 162–171.
25. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I. Measurements and calculations of Xe-broadening and shifting parameters of water vapour transitions in a wide spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 2020. V. 371. P. 111301.
26. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I. Measurements and calculations of xenon broadening and shifting parameters of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band of H₂O // *J. Mol. Spectrosc.* 2021. V. 382. P. 111546.
27. Grossmann B.E., Browell E.V. Line shape asymmetry of water vapor absorption lines in the 720-nm wavelength region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 1991. V. 45. P. 339–348.
28. Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Petrova T.M., Naumenko O.V. FTIR spectrometer with 30 m optical cell and its applications to the sensitive measurements of selective and nonselective absorption spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2016. V. 177. P. 253–260.
29. Щербаков А.П. Применение методов теории распознавания образов для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // *Оптика атм. и океана*. 1997. Т. 10, № 8. С. 947–958.
30. Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile

- in spectroscopic databases and radiative transfer codes // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2013. V. 129. P. 89–100.
31. *Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.-M.* Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2013. V. 129. P. 199–203.
 32. *Robert D., Bonamy J.* Short range force effects in semi-classical molecular line broadening calculations // *J. Phys. (Paris)*. 1979. V. 40. P. 923–943.
 33. *Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н.* Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов. Томск: Изд-во СО РАН, 2006. 306 с.
 34. *Buldyreva J., Lavrent'eva N.N., Starikov V.I.* Collisional Line Broadening and Shifting of Atmospheric Gase. A practical Guide for Line Shape Modeling by Current Semi-classical Approaches. London: Imperial College Press, 2010. 292 с.
 35. *Vykov A.D., Lavrentieva N.N., Sinitsa L.N.* Influence of trajectory model on the line shift in the visible region // *Atmos. Oceanic Opt.* 1992. V. 5. P. 907–917.
 36. *Быков А.Д., Синуца Л.Н., Стариков В.И.* Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
 37. *Starikov V.I.* Vibration-rotation interaction potential for H₂O–A system // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2015. V. 155. P. 49–56.
 38. *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.
 39. *Starikov V.I., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M.* Effective potentials for H₂O–He and H₂O–Ar systems. Part 1. Isotropic induction-dispersion potentials // *Eur. Phys. J. D*. 2017. V. 71. P. 108(1–8).
 40. *Hoy A.R., Mills I.M., Strey G.* Anharmonic force constant calculations // *Mol. Phys.* 1972. V. 35. P. 1265–1290.
 41. *Радцик А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физики. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
 42. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: Wiley, 1967. 930 с.
 43. *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.
 44. *Mengel M., Jensen P.* A theoretical study of the Stark effect in triatomic molecules: Application to H₂O // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 169. P. 73–91.
 45. *Luo Y., Agren H., Vahtras O., Jorgensen P., Spirko V., Hettema H.* Frequency-dependent polarizabilities and first hyperpolarizabilities of H₂O // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 7159–7164.
 46. *Стариков В.И.* Уширение спектральных линий водяного пара давлением неона, криптона и ксенона // *Опт. и спектроскоп.* 2017. Т. 123. С. 10–20.
 47. *Starikov V.I.* Analytical representation of half-width for molecular ro-vibrational lines in the case of dipole-dipole and dipole-quadrupole interactions // *Mol. Phys.* 2009. V. 107. P. 2277–2236.
 48. *Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I.* Measurements and calculations of Air-broadening and shifting parameters of water vapour transitions in a wide spectral region // *J. Mol. Phys.* 2021. V. 119. P. e1906967.
 49. *Starikov V.I., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M.* Analysis of the He-, Ar-, and Kr- broadening coefficients of water vapor transitions in a wide spectral region // *Spectrochim. Acta, Part A*. 2021. V. 245. P. 118883.

V.I. Starikov, T.M. Petrova, A.M. Solodov, A.A. Solodov, V.M. Deichuli. Experimental and theoretical analysis of the broadening of H₂O absorption lines by monatomic gases in a wide spectral range.

The results obtained at Institute of Atmospheric Optics SB RAS and abroad in studying the broadening and shifts of H₂O absorption lines by monatomic gases He, Ar, Kr, and Xe are reviewed. The experimental studies at IAO SB RAS were carried out in the spectral range 3200–11200 cm^{−1} using a Bruker IFS 125 Fourier spectrometer. The broadening and shift coefficients were measured for the lines of 24 vibrational bands with maxim of vibrational quantum numbers $v_1 = 3$, $v_2 = 6$, and $v_3 = 3$ and of rotational quantum numbers $J = 14$ and $K_a = 8$. The calculations were carried out by the semiclassical method using effective vibrationally dependent potentials. The experimental and calculated values of the broadening and shift coefficients are compared. Using the analytical model $\gamma(\text{sur})$, available experimental data on the broadening coefficients are analyzed, and their incompatibility is revealed in some cases. The model parameters $\gamma(\text{sur})$ are determined which allow generating the coefficients of broadening of H₂O absorption lines by He, Ar, Kr, and Xe atoms in the range 350–14000 cm^{−1}.