

КОНФЕРЕНЦИЯ А

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И АТМОСФЕРНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

ДИОДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ N₂O В ОБЛАСТИ 1,39 μm ПРИ УШИРЕНИИ АЗОТОМ И ИНЕРТНЫМИ ГАЗАМИ

К.Ю. Осипов¹, В.А. Капитанов¹, А.Е. Протасевич¹, Я.Я. Понуровский²

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия

Спектры поглощения чистого водяного пара в смесях при уширении газами N₂, Ar, Xe, He, Ar в спектральном диапазоне 1,39 мкм были измерены с помощью спектрометра высокого разрешения на основе диодного лазера (DFB NEL, Japan). Для обработки экспериментальных спектров, зарегистрированных в широком диапазоне давлений смеси молекул H₂O с уширяющими газами была использована процедура многоспектральной подгонки, разработанная в ИОА. Программа позволяет использовать различные модели формы контура спектральной линии от самых простых (контур Фойгта) до наиболее сложных и современных (контур Speeddependent Voigt). Исходя из общепринятых физических представлений о природе межмолекулярных взаимодействий, в процедуре заложена линейная зависимость параметров контура линии от давления. При обработке экспериментальных спектров в помощь данной процедуры, в работе были получены следующие параметры спектральных линий: интенсивность, положение центра при "нулевом" давлении, коэффициенты самоуширения и самосдвига для молекул чистого водяного пара, коэффициенты уширения и сдвига для других буферных газов. Показано, что полученный набор модельных параметров описывает экспериментальный спектр с минимальной ошибкой во всем диапазоне зарегистрированных давлений (до 1 атм).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ КОНТУРА «ИЗОЛИРОВАННОЙ»
ЛИНИИ CO₂ ПРИ САМОУШИРЕНИИ

К.Ю. Осипов¹, В.А. Капитанов¹, Я.Я. Понуровский²,

А.Е. Протасевич¹

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия

Измерения спектров поглощения "изолированной" линии CO₂ (6231,6 см⁻¹) в диапазоне давлений от 2 до 1000 мбар были проведены на 3-канальном спектрометре высокого разрешения с диодным лазером. Для описания контура использовались 4 теоретические модели: Voigt, Hard-collisional (Rautian), Soft-collisional (Galatry) и Speed-dependent Voigt (Boone). При тестировании моделей использовались программы, написанные в среде LabView, где с использованием метода наименьших квадратов происходила подгонка модельного спектра, к экспериментальным спектрам, зарегистрированным при каждом давлении по отдельности. В работе проведены подробные исследования влияния слабых линий на параметры "изолированной" линии CO₂ (6231,6 см⁻¹, R4 полосы 30013–00001). Показано, что использование контуров Rautian и Galatry приводит к значительному отклонению коэффициента сужения от линейной зависимости при переходе в область высоких давлений. Наиболее приемлемым контуром для описания экспериментальных спектров во всем диапазоне давлений (до 1000 мбар) является Speed-Dependent (Boone) контур.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СУММИРОВАНИЯ
РАСХОДЯЩИХСЯ РЯДОВ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ
ДЛЯ РАСЧЕТА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ
МОЛЕКУЛЫ HD16O

А.Н. Дучко, К.В. Калинин, А.Д. Быков

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

ОЦЕНКА ОБЩЕГО БАЛЛА ОБЛАЧНОСТИ ПО АКТИНОМЕТРИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

С.Ю. Золотов, С.В. Зуев

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
г. Томск, Россия

С 2006 г. в Институте мониторинга климатических и экологических систем проводятся измерения суммарной солнечной радиации пиранометром Kipp & Zonen CM-11. Эти измерения ведутся круглосуточно с временным периодом в 30 с. Цель данной работы состоит в определении возможности оценок общего балла облачности в светлое время суток на основе непрерывных измерений пиранометра. Известно, что основное влияние на изменение суммарной солнечной радиации, при прохождении сквозь толщу атмосферы, оказывает облачность – ее балл, тип, высота верхней и нижней границы. При нулевом общем балле облачности суточный ход суммарной солнечной радиации представляется на графике в виде параболы с вершиной, имеющей максимальное значение в истинный полдень, отражающей приход радиации на поверхность земли в зависимости от высоты стояния солнца. Облачный покров большей частью уменьшает значения суммарной солнечной радиации на поверхности земли. Чем больше будет общий балл облачности, тем меньше будет регистрироваться радиации. На основе измерений суммарной солнечной радиации на поверхности земли можно провести оценки общего балла облачности, ведь величина этой радиации в большинстве случаев известна при отсутствии облачного покрова.

В данной работе проводится такая оценка общего балла облачности в зависимости от высоты стояния солнца, типов облачности и ее сравнение с визуальными и инструментальными данными об общем балле облачности.

РАСЧЕТ ПОЛУШИРИН ЛИНИЙ МОЛЕКУЛ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА:
CH₃CN-CH₃CN И CH₃Cl-CO₂

Н.Н. Лаврентьева^{1,2}, А.С. Дударёнок^{1,2}, Ж. Булдырева³

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,

634050, г. Томск пр. Ленина, 36, Россия

³Institute UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030

Besançon cedex, France

lnn@iao.ru, osip0802@sibmail.com, jeanna.buldyreva@univ-fcomte.fr

Ключевые слова: уширение линий, молекулы типа симметричного волчка.

Представлены результаты расчетов полуширин линий молекул метилцианида и метилхлорида. Вычисления проводились с использованием полуэмпирического метода, являющегося модификацией ударной теории уширения линий. В результате расчетов получены данные для большого диапазона вращательных квантовых чисел. Проведено сравнение вычисленных нами полуширин линий с различными экспериментальными данными.

Точное определение параметров контура линий метилхлорида и метилцианида необходимо для определения концентрации в атмосфере. Эти газы важны при изучении физико-химических процессов в тропосфере и стратосфере. С одной стороны молекула CH₃Cl участвует в каталитическом разрушении озона нижних слоях стратосферы, с другой стороны метилхлорид сам является парниковым газом. Кроме того, метилхлорид относится к группе сильнодействующих ядовитых веществ. Находясь в воздухе в концентрации больше чем 10% от содержания остальных веществ, этот газ образует взрывоопасные смеси.

Для расчёта полуширин линий молекул симметричного волчка для случаев CH₃CN-CH₃CN и CH₃Cl-CO₂ применялся полуэмпирический метод [1]. Использование процедуры прерывания в ПЭ методе правомерно для молекул, характеризующихся сильными взаимодействиями, когда расстояние наибольшего сближения меньше параметра прерывания из теории Андерсена ($r_c < b_0$, r_c - расстояние наибольшего сближения, b_0 – радиус прерывания). В этом случае прерывание процесса поглощения происходит до того как траектория становится нелинейной. Взаимодействие двух сильных диполей, обеспечивает выполнение этого условия, влияние короткодействующих сил слабо в этом случае, и учитывается с помощью корректирующего фактора.

Необходимые в расчетах спектроскопические постоянные поглощающих молекул для основного состояния были взяты из [2], мультипольные моменты из [3]: вращательные

постоянные $B_0=0.44340326(27)$ см⁻¹, $A_0=5.20752(11)$ см⁻¹, дипольный момент $\mu = 1.89592$ Д и квадрупольный момент $Q = 1.23$ Д² для метилхлорида, а постоянные метилцианида – из [4-6].

В расчеты включены электростатические диполь-дипольные взаимодействия (в случае самоуширения CH_3CN) и взаимодействия более высоких порядков (диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное), а также индукционная и дисперсионная части поляризационного потенциала.

Корректирующий фактор к функции эффективности в ПЭ модели в случае самоуширения линий CH_3CN получен в виде следующего выражения

$$C_l = \frac{c_1}{c_2 \sqrt{J+1}} \cdot \frac{1}{c_3 (J-c_4)^2 + 1} \quad (1)$$

Для вычисления коэффициентов уширения линий метилхлорида давлением углекислого газа применялось более простое выражение, которое можно получить из (1) при $c_3=0$.

Для случая $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CO}_2$ параметры полуэмпирической модели определялись подгонкой к измеренным коэффициентам уширения линий, зарегистрированным группой экспериментаторов из Университета Лиля (Université de Lille, France) на Фурье-спектрометре [7] для $K=0-6$, для $K \geq 7$ данные экстраполированы. В [7] при интерпретации результатов измерений были использованы контур Фойгта (VP) и контур «Speed-Dependent Voigt» (SDVP). На рисунке 1 представлены расчётные и экспериментальные (VP и SDVP) данные для $K=4$. Величины средних квадратичных отклонений (СКО) вычисленных от измеренных полуширин линий и параметры полуэмпирической модели приведены в Таблице 1. Были проведены многочисленные расчёты коэффициентов уширения линий для R-ветви в полосе ν_1 . Все вычисления были сделаны при комнатной температуре ($T = 296$ К). Вращательные квантовые числа нижнего состояния изменяются в следующих пределах: J от 0 до 70 и K от 0 до 20 (Рисунок 2). Полученные полуширины линий находятся в промежутке $0.0991 - 0.2316$ см⁻¹атм⁻¹.

Таблица 1. Величины СКО вычисленных данных от экспериментальных значений [7].

K	0	1	2	3	4	5	6
СКО, см ⁻¹ атм ⁻¹	0.0050	0.0045	0.0023	0.0023	0.0029	0.0042	0.0110

Для случая CH_3CN параметры полуэмпирической модели $c_1 - c_4$ из уравнения (3.4) определялись подгонкой к измеренным коэффициентам уширения линий [6,8]. На рисунке 3 представлены коэффициенты уширения линий в зависимости от вращательного квантового числа J .

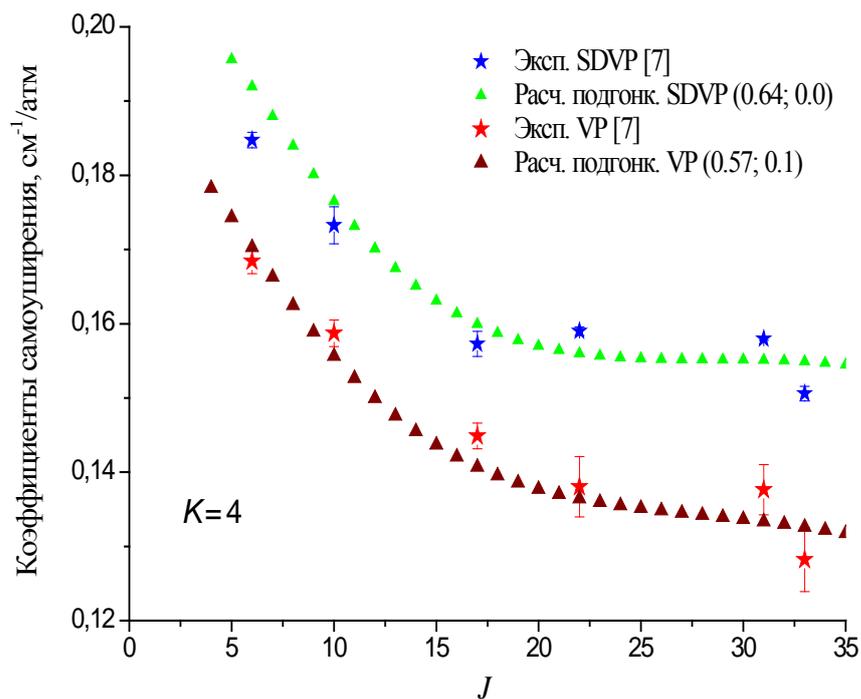


Рисунок 1. Измеренные [7] и рассчитанные коэффициенты уширения линий CH_3Cl давлением CO_2 для $K=4$ в зависимости от вращательного квантового числа конечного состояния.

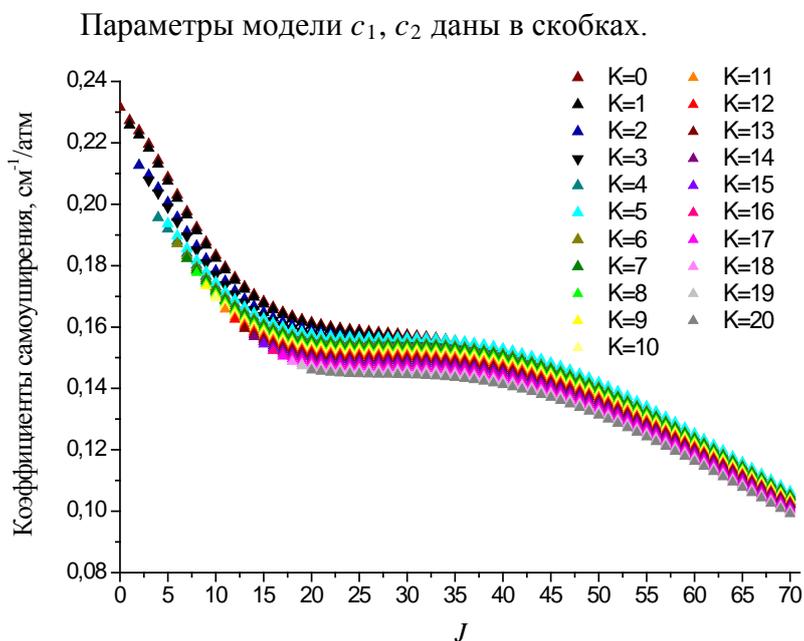


Рисунок 2. Рассчитанные коэффициенты уширения линий CH_3Cl давлением CO_2 , полученные подгонкой к экспериментальным данным SDVP, в зависимости от вращательного квантового числа конечного состояния

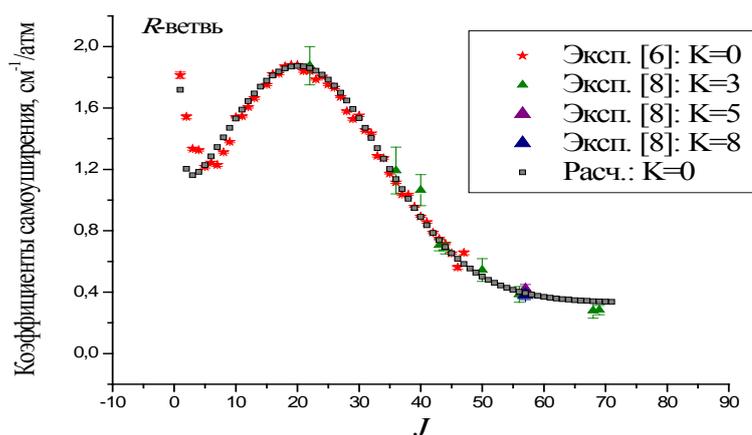


Рисунок 3. Коэффициенты самоуширения линий CH_3CN в зависимости от вращательного квантового числа конечного состояния

Таким образом, в работе представлены рассчитанные коэффициенты уширения линий молекул типа симметричного волчка CH_3Cl и CH_3CN давлением углекислого газа и собственным давлением, соответственно, для большого диапазона вращательных квантовых чисел. Результаты вычислений находятся в хорошем согласии с приведенными в литературе полуширинами линий.

1. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitsa L. Semi-empiric approach of the calculation of H_2O and CO_2 line broadening and shifting // *Molecular Physics*. 2004. V. 102. P. 1653-1658.
2. Chackerian C., Brown Jr. L.R., Lacombe N., Tarrago G. Methyl chloride ν_5 region line shape parameters and rotational constants for the ν_2 , ν_5 and $2\nu_3$ vibrational bands. // *J.Mol.Spectrosc.* 1998. V. 191. P. 148-157.
3. Colmont J.-M. K-dependence and temperature dependence of N_2 and O_2 broadening coefficients for the $J=14-13$ transition of methyl chloride CH_3Cl / J.-M. Colmont, F. Rohart, G. Wlodarczak, J.-P. Bouanich // *J. Mol. Struct.* 2006. V. 780-781. P. 268-276.
4. Carlotty M., Lonardo G., Fusima L. The far-infrared spectrum of methyl cyanide, CH_3CN // *J. Mol. Spectr.* 1988. V. 129. P. 314-325.
5. Colmont J.-M., Rohart F., Wlodarczak G., Bouanich J.P. K-Dependence and temperature dependence of N_2 -, H_2 -, and He-broadening coefficients for the $J = 12 - 11$ transition of acetonitrile $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{N}$ located near 220.7 GHz // *J. Mol. Spectr.* 2006. V. 238. P. 98-107.
6. Rinsland C.P., Devi V.M., Benner D.C., Blake T.A., Sams R.L., Brown L.R., Kleiner I., Dehayem-Kamadjeu A., Müller H.S.P., Gamache R.R., Niles D.L., Masiello T. Multispectrum analysis of the ν_4 band of CH_3CN : Positions, intensities, self- and N_2 -broadening, and pressure-induced shifts // *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*. 2008. V. 109. Is. 6. P. 974-994.
7. Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N., Buldyreva J., Margules L., Motiyenko R.A., Rohart F. Experimental studies, line-shape analysis and semi-empirical calculations of broadening coefficients for $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CO}_2$ submillimeter transitions // *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*. 2014 (Submitted).
8. Buffa G., Tarrini O., Natale P., Inguscio M., Pavone F.S., Prevedelli M., Evenson K.M., Zink L.R., Schwaab G.W. Far-infrared self-broadening in methylcyanide: Absorber-perturber resonance // *Physical review A*. 1992. V. 45. N. 9. P. 6443-6450.

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
4–6-АТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ОСНОВАННЫЙ
НА AB INITIO ВЫЧИСЛЕНИЯХ

A.V. Nikitin^{1,3}, M. Rey², T. Delahaye², V.I.G. Tyuterev²

¹V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB RAS, Tomsk, Russia

²Groupe de Spectrometrie Moleculaire et Atmospherique, UMR CNRS 7331,
Universite de Reims, U.F.R. Sciences, B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

³Tomsk State University, Tomsk, Russia

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) и поверхность дипольного момента (ПДМ) симметричных многоатомных молекул CH₄, C₂H₂, C₂H₄, PH₃, CH₃F, CH₃Cl, CH₃Br, CH₃I были вычислены ab initio методом CCSD(T). Аналитические формы поверхности были найдены в виде разложения по внутренним нелинейным координатам. Интегральные интенсивности нижних полиад были вычислены и было проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными.

СПИСОК ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ
МОЛЕКУЛЫ ДВУОКИСИ АЗОТА ДЛЯ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУР ($T \sim 1000$ К)

В.И. Перевалов, А.А. Лукашевская

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

На основе собственных функций эффективного гамильтониана, полученных в результате глобального моделирования центров линий молекулы NO₂ в диапазоне 0,006–7916 см⁻¹, проведена подгонка параметров эффективного дипольного момента NO₂ для каждой серии переходов в указанном диапазоне. Используя параметры эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента, создан список параметров спектральных линий молекулы двуокиси азота для высоких температур ($T \sim 1000$ К): центр полосы, интенсивность перехода и энергия нижнего состояния.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПОГРЕШНОСТИ ПРИ РАСЧЕТЕ ПОТОКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

К.М.Фирсов¹, Т.Ю.Чеснокова², Е.В.Бобров¹, И.И.Клиточенко¹

1-Волгоградский государственный университет, Россия

2-Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН

fk.m.volsu@mail.ru, ches@iao.ru, soul2032@yandex.ru, kii_irina@mail.ru

Ключевые слова: перенос радиации, молекулярное поглощение, параметры линий.

Аннотация. Приведены оценки погрешностей длинноволновых потоков излучения, обусловленных погрешностями селективного и континуального молекулярного поглощения.

Современные спектроскопические банки данных являются компиляциями, т.е. содержат информацию о расчетных и восстановленных из эксперимента параметрах спектральных линий, полученных разными авторами. Вследствие этого, эта информация весьма неоднородна по своему качеству, и наряду с современными высокоточными данными, присутствуют линии, параметры которых получены с низкой точностью. При расчете коэффициента поглощения происходит суммирование вкладов от многих линий, параметры которых известны с различной точностью. Широко распространен подход, когда погрешность расчета коэффициента поглощения определяют как сумму погрешностей спектральных линий, что приводит к необоснованно завышенным значениям погрешностей. Поэтому были сделаны более реальные предположения: интенсивности и полуширины линий имеют случайные и систематические погрешности. Причем, систематическая погрешность определяется погрешностями интегральной интенсивности и средней полуширины в рассматриваемом интервале. Случайные погрешности являются некоррелированными величинами, описываемыми нормальным типом распределения, со средними значениями равными нулю. Первоначально были проанализированы случайные погрешности. Чтобы не усложнять анализ, оценки были получены для однородной трассы. Коэффициент поглощения $\alpha(\nu, z)$ был представлен в виде

$$\alpha(\nu, z) = \bar{\alpha}(\nu, z) + \sum_i \frac{\partial \alpha(\nu, z)}{\partial S_i} \Delta S_i + \sum_i \frac{\partial \alpha(\nu, z)}{\partial \gamma_i} \Delta \gamma_i \quad (1)$$

где ΔS_i , $\Delta \gamma_i$ - случайные погрешности интенсивности и полуширины, $\bar{\alpha}(\nu, z)$ - коэффициент поглощения при средних значениях полуширины и интенсивности. В формуле (1) суммирование проводится по всем линиям, дающим вклад в коэффициент поглощения на частоте ν . Так как, ΔS и $\Delta \gamma$ случайные некоррелированные величины, то коэффициент поглощения является также случайной величиной со среднеквадратическим отклонением

$$\sigma_\alpha^2(\nu, z) = \sum_i \left(\frac{\partial \alpha(\nu, z)}{\partial S_i} \right)^2 \sigma_s^2 + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha(\nu, z)}{\partial \gamma_i} \right)^2 \sigma_\gamma^2$$

Так как коэффициент поглощения и оптическая толщина линейно связаны, то оптическая толщина

также описывается нормальным типом распределения, и спектральное пропускание характеризуется параметрами:

$$\bar{T}(\nu) = \exp\left\{-\bar{\tau}(\nu) + \frac{1}{2}\sigma_{\tau}^2\right\}, \quad \sigma_{\tau}^2 = \bar{T}(\nu) \cdot [\exp\{\sigma_{\tau}^2\} - 1], \quad \text{где } \sigma_{\tau} = \sigma_{\alpha}L$$

Для функции пропускания были получены аналогичные параметры

$$\begin{aligned} \bar{T}_{\Delta\nu} &= \int_{\nu_0-\Delta\nu}^{\nu_0+\Delta\nu} g(\nu, \nu') \cdot \bar{T}(\nu') d\nu' \quad \sigma_T^2 = \frac{1}{(\Delta\nu)^2} \iint_{\Delta\nu} [\overline{T(\nu')T(\nu'')} - \bar{T}(\nu')\bar{T}(\nu'')] d\nu' d\nu'' = \\ &= \frac{1}{(\Delta\nu)^2} \iint_{\Delta\nu} \bar{T}(\nu') \cdot \bar{T}(\nu'') \{(\exp[R_{\tau\tau}(\nu', \nu'')]) - 1\} d\nu' d\nu'' \end{aligned} \quad (2)$$

где $R_{\tau\tau}(\nu', \nu'')$ коэффициент ковариации между величинами $\tau(\nu')$ и $\tau(\nu'')$.

Для численных оценок были выбраны линии поглощения паров воды в полосе 6.3 мкм, для которых в базе данных HITRAN имеется информация о погрешностях интенсивностей и полуширин. Значения погрешностей полуширин линий составляют в среднем величину $\sim 10\%$, а погрешности интенсивностей линий варьировались от 2 до 20% в зависимости от величины интенсивности. Для наглядности представления результатов расчета погрешностей коэффициентов поглощения было использовано к-распределение.

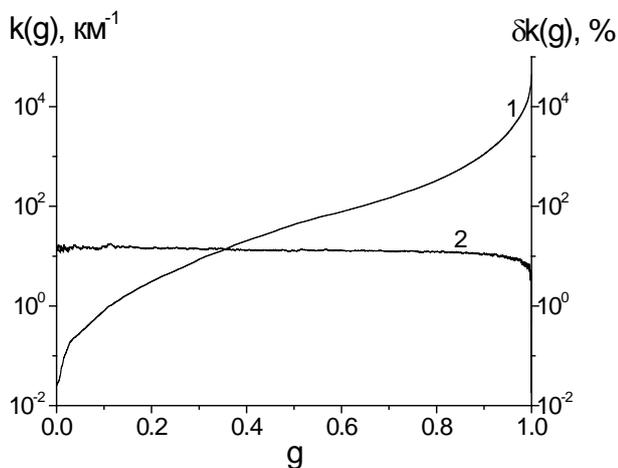


Рис.1. Полоса 6.3 мкм (спектральный диапазон 1200-2000 cm^{-1}) Приземная трасса, $L=1$ км, лето, средние широты. 1- $k(g)$, 2- относительная погрешность коэффициента $k(g)$ в %.

Результаты расчетов показали, что случайные погрешности интенсивностей и полуширин при спектральном разрешении ниже 5 cm^{-1} приводили к пренебрежимо малой погрешности пропускания (менее 0.5%). Поэтому при расчете широкополосных функций пропускания следует учитывать лишь систематические погрешности. В этом случае погрешность функции пропускания может быть оценена с привлечением модельных представлений:

$$\Delta T = \frac{1}{2} \tau_s \exp(-\tau_s) \left[\frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \right], \quad \tau_s = C \sqrt{S \gamma} \sqrt{W} \quad (3)$$

где S, γ – средние значения интенсивности и полуширины линий поглощения в полосе, ΔS – систематическая погрешность, C – некоторая константа. Оценка погрешности широкополосной функции пропускания отличается от монохроматического случая на множитель $(1/2)$.

Для оценки погрешности расчета нисходящего потока теплового излучения в полосах поглощения была получена формула:

$$\frac{\Delta F}{F} \sim \varepsilon \frac{\Delta S}{S}, \quad (4)$$

$\varepsilon = \lambda_a \bar{z} / \theta$, где \bar{z} – высота, на которой оптическая толща, отсчитываемая от поверхности, равна 1, λ_a – вертикальный градиент температуры, θ – температура на этой высоте. В центре полосы поглощения $\bar{z} \rightarrow 0$, и погрешности несутельственны.

В случае малых оптических толщ из метода моделей следует $T = \exp(-\beta x) = \exp\left(-\frac{\bar{s}}{d} W\right)$,

следовательно, $\tau \sim \bar{S}$ и $\frac{\Delta F}{F} \sim \frac{\tau}{e^\tau - 1} \frac{\Delta S}{S}$. При $\tau < 1$ разлагая экспоненту в ряд и оставляя первый член разложения, легко получить:

$$\frac{\Delta F}{F} \sim \frac{\Delta S}{S}.$$

В этом случае спектроскопические погрешности могут быть заметными. Под S можно подразумевать не только среднее значение интенсивности в заданном спектральном интервале, но и среднее значение коэффициента континуального поглощения. В частности следует ожидать больших погрешностей в макроокне прозрачности атмосферы 8-12 мкм.

Для восходящего излучения в окнах прозрачности атмосферы при $\tau \ll 1$ погрешности будут существенно меньше

$$\frac{\Delta F}{F} \sim \tau \frac{\Delta S}{S}.$$

На рис.2 приведена относительная погрешность нисходящего излучения в полосе 6.3 мкм H_2O в предположении, что погрешности спектральных линий являются систематическими погрешностями, приведенными на рис. 1. Из данного рисунка видно, что погрешность спадает с высотой, что согласуется с формулой (4).

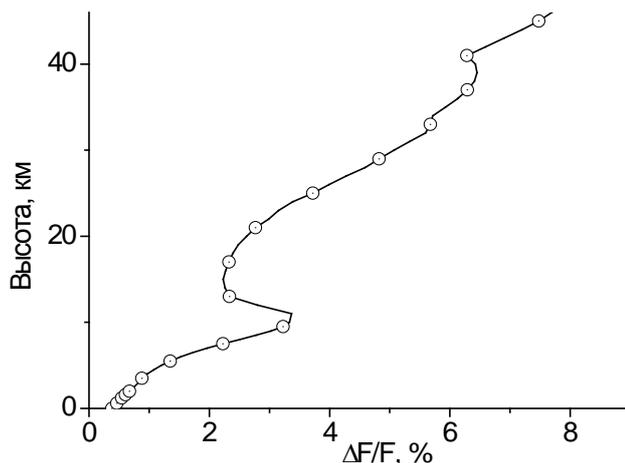


Рис.2 Погрешности расчета нисходящих потоков для диапазона 1200-2000 cm^{-1}

Для того чтобы оценить погрешности расчета непрерывного поглощения в окне прозрачности атмосферы, были проведены расчеты нисходящих и восходящих потоков для типичных условий Нижнего Поволжья с различными моделями континуума: моделью МТСКД2.4 и моделью, полученной на основе экспериментальных данных [1,2]. Данный рисунок наглядно демонстрирует, что для нисходящих потоков модели континуума еще далеки от совершенства.

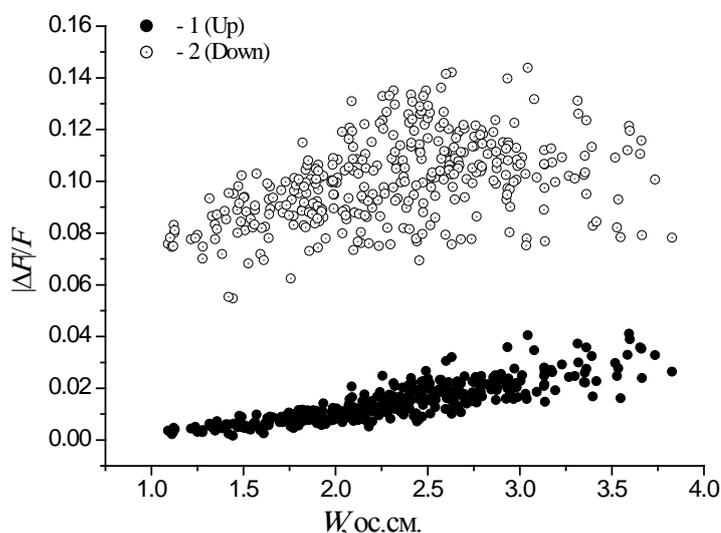


Рис.3. Погрешность расчета восходящего (1) и нисходящего потока (2) для спектрального диапазона 830-1130 cm^{-1} .

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №. 13-05-97065, 13-07-97056, 13-01-97062.

1. Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H. Water-vapor continuum absorption in the 800–1250 cm^{-1} spectral region at temperatures from 311 to 363 K//JQSRT. 2008 V. 109. P.2291–2302
2. Baranov Yu. I.and Lafferty W. J. The water vapour self- and water-nitrogen continuum absorption in the 1000 and 2500 cm^{-1} atmospheric windows//Phil. Trans. R. Soc. A. 2012 V. 370. P.2578-2589

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПО ДАННЫМ НЕЗАТЕНЕННОГО ПИРАНОМЕТРА

Зуев С.В., Красненко Н.П., Карташова Е.С., Бармин В.В.

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН

zuev@imces.ru, krasnenko@imces.ru, sunny@imces.ru, barmin@imces.ru

Суммарная солнечная радиация, прямая радиация, рассеянная радиация, пиранометр.

Предлагается способ оценки характеристик солнечного излучения по данным незатененного пиранометра путем определения значений рассеянной радиации по данным суточного хода суммарной радиации для разрывной и переменной облачности.

Радиационный режим земной поверхности определяется приходящей к земной поверхности и уходящей от нее лучистой энергией, основным источником которой является солнце. Учитывая, что практически вся лучистая энергия солнца (98%) сосредоточена в области спектра от 0,3 до 4 мкм, особое значение в изучении и мониторинге климата и погоды территорий приобретают инструментальные измерения основных элементов баланса коротковолновой радиации, уравнение которого имеет вид [1, 2]

$$B_k = Q - R_k = S' + D - R_k,$$

где $Q = S' + D$ – суммарная солнечная радиация;

$S' = S \cdot \sin h$ – прямая солнечная радиация S , приходящая на горизонтальную поверхность при высоте стояния солнца над горизонтом h ;

D – рассеянная солнечная радиация;

R_k – отраженная коротковолновая радиация.

Стандартные измерения суммарной радиации производятся с помощью актинометра, позволяющего измерять прямую солнечную радиацию S , и затененного пиранометра, с помощью которого определяется рассеянная радиация D . Суммарную радиацию также можно определять с помощью только одного пиранометра, для чего поочередно получают значения солнечной радиации при затененном и незатененном пиранометре [1]. И в том и в другом случае при каждом измерении требуется или наводить актинометр на солнце или менять положение затеняющего экрана пиранометра, для чего требуется либо присутствие метеоролога-наблюдателя, либо применение различных устройств слежения за солнцем (трекеров), имеющих достаточно большую стоимость и требующих наличия источников питания. Поэтому довольно обычной практикой для оценки суммарной радиации в автоматическом режиме стало использование одиночного незатененного пиранометра. Но в таком случае корректно может измеряться только рассеянная радиация D и только в случаях закрытого облаками солнца, когда отсутствует прямая радиация,

т.к. при солнечном сиянии становится невозможным разделять между собой рассеянную D и прямую радиацию S' , чтобы учесть зенитный F_h и азимутальный F_a поправочные множители пиранометра. И если для современных пиранометров, изготавливаемых в соответствии со стандартом ISO 9060, это не всегда критично в виду их малой погрешности, то неучет таких поправок для измерителей типа М-115М, которые еще достаточно широко используются, может приводить к завышению измеренных значений суммарной радиации на 15-20%.

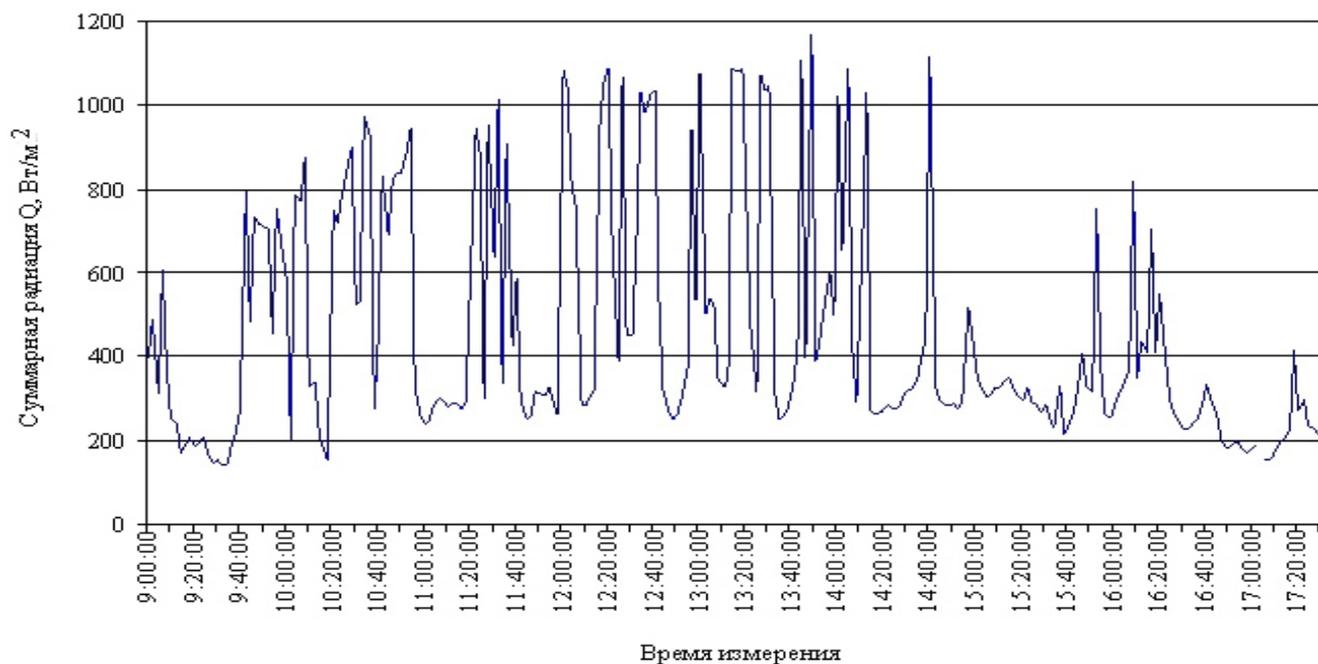


Рис. 1. Пример суточного хода суммарной радиации Q по данным незатененного пиранометра

На рис. 1 приведен пример измерений суммарной радиации незатененным пиранометром при переменной облачности, когда уверенно можно сказать, что пиковые значения радиации были получены при открытом солнце и для них может потребоваться коррекция с учетом азимута и высоты стояния солнца, для чего необходимо знать величину рассеянной радиации в каждый момент измерения. Существующие косвенные методы расчета рассеянной радиации по формулам Берлаге, Кастрова, Махоткина, Гальперина, Сивкова и др. [2-4] для этого не подходят, так как все они в качестве аргумента используют искомое значение прямой солнечной радиации S . Нами предлагается способ оценки суммарной солнечной радиации по данным незатененного пиранометра при разрывной и переменной облачности, когда для определения рассеянной радиации в качестве затеняющего экрана используется облачность. Возможность определения значений рассеянной радиации при открытом солнце следует из того, что последняя изменяется не скачкообразно, а линейно в зависимости от высоты стояния солнца и прозрачности

атмосферы и независимо от состояния солнечного диска [2, 5]. Следовательно, используя минимальные значения суммарной радиации, соответствующие моментам полностью закрытого солнечного диска можно построить график параболической регрессии, который с некоторой погрешностью будет описывать суточный ход рассеянной радиации. Для определения необходимости коррекции конкретного значения суммарной радиации требуется знать состояние солнечного диска в момент измерения. Согласно [6] под солнечным сиянием понимается такая степень покрытия солнечного диска облаками, при котором интенсивность прямой радиации $S \geq 140 \text{ Вт/м}^2$. Исходя из этого, коррекция суммарной радиации Q может проводиться следующим образом

$$Q_{испр} = \begin{cases} Q, & \text{если } (Q - D) \cdot F_h \cdot F_a < D + 140 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}; \\ (Q - D) \cdot F_h \cdot F_a + D, & \text{если } (Q - D) \cdot F_h \cdot F_a \geq D + 140 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}. \end{cases}$$

Т. е., значения суммарной радиации, полученные при закрытом солнце, не изменяются, а для остальных проводится коррекция с учетом азимута и высоты стояния солнца на момент измерения.

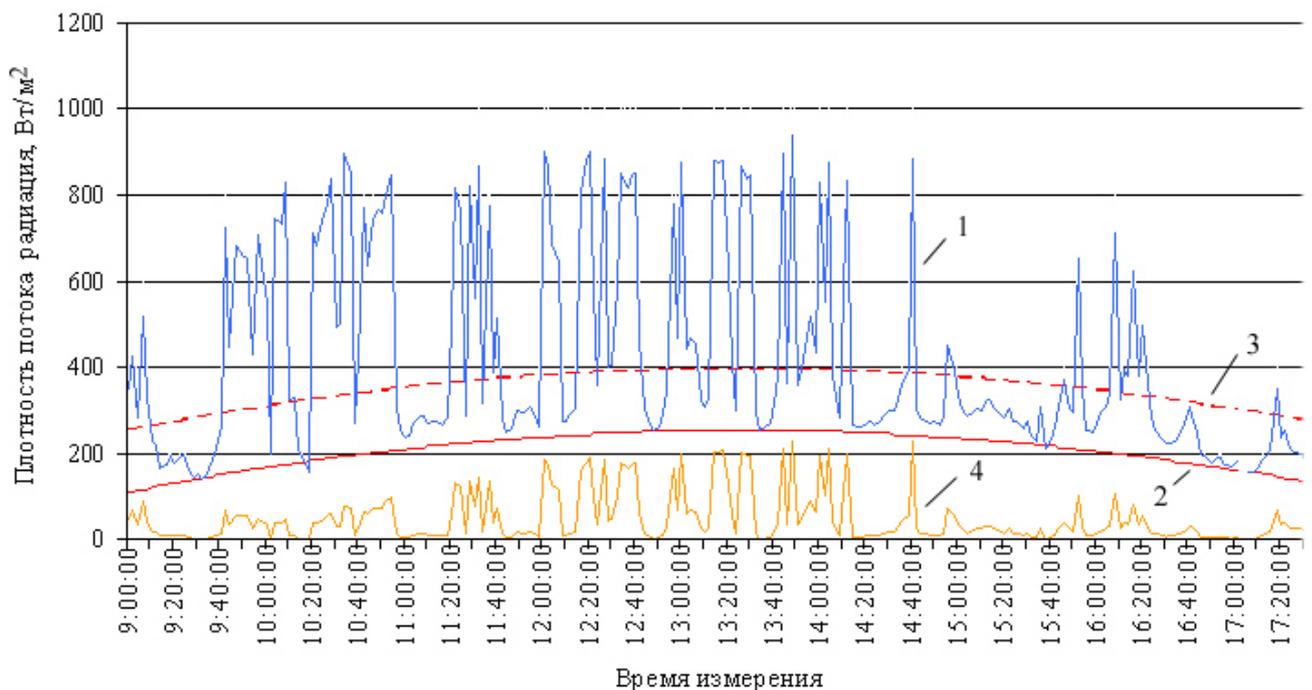


Рис. 2. Суточный ход исправленной суммарной радиации $Q_{испр}$ (1), графики регрессии рассеянной радиации D (2) и уровня солнечного сияния (3) и график расхождения $Q - Q_{испр}$ (4)

На рис. 2 показан суточный ход исправленной суммарной радиации $Q_{испр}$ для примера на рис. 1 и график расхождения с исходной суммарной радиацией Q . Как видно для данного примера, завышение суммарной радиации при открытом солнце может в некоторых случаях достигать 200 Вт/м^2 .

Следует заметить, что параболический график суточного хода рассеянной радиации, построенный путем аппроксимации минимально возможных ее значений, менее точно отражает реальные значения рассеянной радиации при просвечивающих облаках и при солнечном сиянии, чем, например, кусочно-линейный или кусочно-полиномиальный графики, построенные по всем минимумам суммарной радиации, однако он более просто реализуется в программах статистической обработки данных.

В заключение можно отметить, что используя предлагаемый подход при работе незатененного пиранометра в автоматическом режиме кроме оценки суммарной солнечной радиации становится возможным определять коэффициент прозрачности P и фактор мутности T атмосферы, а также продолжительность солнечного сияния по стандартным методикам, изложенным в [1, 6], без использования дополнительных приборов и оборудования.

1. Руководство гидрометеорологическим станциям по актинометрическим наблюдениям / Под ред. Г.П. Гущина, Е.П. Барашковой. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 224 с.
2. Сивков С.И. Методы расчета характеристик солнечной радиации. Л.: Гидрометеорологическое издательство, 1968. 232 с.
3. Николаев А.А. Косвенные методы расчета характеристик солнечной радиации // Вестник Удмуртского университета. 2013. Вып. 1. С. 130-135.
4. Кабанов М.В. Формулы для потоков прямого и рассеянного солнечного излучения в безоблачной атмосфере // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т. 12. № 4. С.303-308.
5. Атмосфера. Справочник (справочные данные, модели) / Под ред. Ю.С. Седунова. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 511 с.
6. Наставление гидрометеорологическим станциям и постам. Метеорологические наблюдения на станциях. Часть I / Под ред. Г.И. Слабковича. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. 301 с.

ОПИСАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ИНТЕНСИВНОСТЯХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ν_2 ПОЛОСЫ ВОДЯНОГО ПАРА ПАДЕ-АППРОКСИМАНТАМИ

О.В. Егоров^{1,2}, О.К. Войцеховская¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

²Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Национального исследовательского Томского государственного университета

egorovolegv@mail.ru, vok@elefot.tsu.ru

Ключевые слова: водяной пар, полоса ν_2 , внутримолекулярные эффекты, Паде-аппроксиманты.

Аннотация. Разработана полуэмпирическая математическая модель в форме Паде-аппроксимантов, описывающая значение внутримолекулярной поправки в интенсивностях колебательно-вращательных линий ν_2 полосы водяного пара. Вывод конечного выражения осуществлен в опоре на матричные элементы, входящие в разложение преобразованного дипольного момента для соответствующих полос молекул с типом симметрии C_{2v} . Применение полученной модели для обработки экспериментальных интенсивностей ν_2 полосы водяного пара для переходов с $\Delta K = \pm 1$ позволяет уменьшить величину стандартного отклонения примерно в три раза ($1,86 \pm 0,1$ % вместо $6,76 \pm 0,36$ %) в сравнении с традиционным методом.

Преимущества Паде аппроксимаций хорошо известны и связаны с увеличением радиуса сходимости ряда. Во многих работах, например [1-4], было показано, что применение Паде-аппроксимантов для суммирования членов эффективного вращательного гамильтониана позволяет с меньшим количеством параметров обрабатывать энергетический спектр молекул H_2O и H_2S в широком диапазоне квантовых чисел. В данной работе рассматривается возможность применения Паде-аппроксимантов для суммирования рядов теории возмущения в матричном элементе эффективного дипольного момента.

В рамках традиционного метода расчета интенсивностей КВ-линий H_2O , для переходов с $\Delta K = \pm 1$, используются первые семь вращательных операторов, входящих в разложение преобразованного дипольного момента [5]. После приведения подобных слагаемых в выражениях для матричных элементов данных операторов можно выделить явные степенные зависимости по J и K , что позволяет сопоставить полученному ряду Паде-аппроксиманту вида:

$$F(J, K, \Delta J, \Delta K) = \left(\frac{a_0 + a_1 \cdot J \cdot \Delta J + a_2 \cdot \frac{S(K, \Delta K)}{G} + a_3 \cdot \frac{S(K^2)}{G}}{1 + b_1 \cdot J + b_2 \cdot \frac{S(K, \Delta K)}{G} + b_3 \cdot \frac{S(K^2)}{G}} \right)^2, \quad (1)$$

в котором a_0, a_1, a_2, a_3 и b_1, b_2, b_3 – эмпирические параметры, определяемые в процессе обработки экспериментальных данных. Компоненты $G, S(K, \Delta K)$ и $S(K^2)$, входящие в (1), для квантовых переходов в полосе ν_2 H₂O могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{cases} G = \sum_K \sum_{K'} C_K^0 C_{K'}^{010} \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\ S(K, \Delta K) = \sum_K \sum_{K'} K \cdot \Delta K \cdot C_K^0 C_{K'}^{010} \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle; \\ S(K^2) = \sum_K \sum_{K'} K^2 \cdot C_K^0 C_{K'}^{010} \langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle, \end{cases} \quad (2)$$

где C_K^0 и $C_{K'}^{010}$ – собственные вектора, получаемые в результате диагонализации матрицы эффективного вращательного гамильтониана для колебательных состояний (000) и (010) соответственно; $\langle J, K | \varphi_{zx} | J + \Delta J, K + \Delta K \rangle$ – матричный элемент направляющего косинуса в базисе вращательных волновых функций симметричного волчка – нулевое приближение (жесткий волчок), явный вид которого приведен в работе [5].

Проведены расчеты интенсивностей КВ-линий ν_2 полосы H₂O посредством традиционной методики [5] и с применением Паде-аппроксиманты (1) при $T = 296$ К. При формировании матрицы эффективного вращательного гамильтониана использовались наборы параметров из экспериментальной работы [6] для колебательных состояний (000) и (010). Спектр поглощения водяного пара в области 6,3 мкм, соответствующий КВ-переходам в первое возбужденное состояние (010), экспериментально исследовался с высоким разрешением во многих работах, среди которых следует выделить следующие [7-11].

Подгоночные параметры, содержащиеся в выражении (1), а также в разложении преобразованного дипольного момента, вычислялись методом наименьших квадратов для системы уравнений, состоящей из выражений вида:

$$\sqrt{F(J, K, \Delta J, \Delta K)} = \sqrt{S_{\text{экс}} / S_{\text{ж.в.}}},$$

где $S_{\text{ж.в.}}$ – величина интенсивности КВ-линии, рассчитанная по модели жесткого волчка. В качестве $S_{\text{экс}}$ использовались экспериментальные данные по ν_2 полосе H₂O, записанные в широком диапазоне (783–2378 см⁻¹) [11]. В рассмотрение были включены спектральные линии с $\Delta K = \pm 1$, ошибка измерения которых $ds \leq 2\%$ (712).

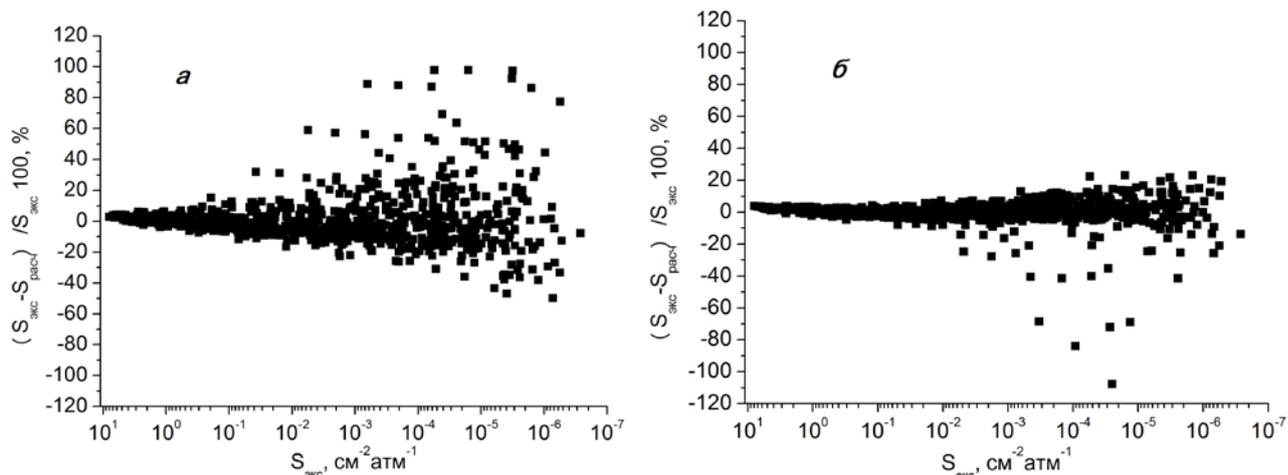


Рисунок – Относительные отклонения рассчитанных интенсивностей КВ-линий ν_2 полосы H_2O для квантовых переходов с $\Delta K = \pm 1$ от экспериментальных [11]:

a – внутримолекулярная поправка учтена матричными элементами преобразованного дипольного момента [5]; *б* – внутримолекулярная поправка описана Паде-аппроксимантой (1)

Таблица – Примеры результатов расчета интенсивностей КВ-линий ν_2 полосы H_2O в сравнении с известными экспериментальными данными

Идентификация			Инт., $\text{cm}^{-1}/\text{atm}\cdot\text{cm}$					δ_1	δ_2			
J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	S^{TM}	$S^{(1)}$	$S^{[11]}$	$S^{[9]}$	$S^{[8]}$		
13	5	8	14	6	9	$1,280 \cdot 10^{-5}$	$1,197 \cdot 10^{-5}$	$1,219 \cdot 10^{-5}$	$1,211 \cdot 10^{-5}$	-	4,97	1,79
12	7	6	13	8	5	$2,058 \cdot 10^{-5}$	$1,771 \cdot 10^{-5}$	$1,843 \cdot 10^{-5}$	$1,864 \cdot 10^{-5}$	-	11,63	3,93
12	7	5	13	8	6	$6,864 \cdot 10^{-6}$	$5,906 \cdot 10^{-6}$	$6,099 \cdot 10^{-6}$	$6,070 \cdot 10^{-6}$	-	12,53	3,17
11	6	6	12	7	5	$6,506 \cdot 10^{-5}$	$6,040 \cdot 10^{-5}$	$6,149 \cdot 10^{-5}$	$6,335 \cdot 10^{-5}$	-	5,81	1,78
11	6	5	12	7	6	$1,958 \cdot 10^{-4}$	$1,815 \cdot 10^{-4}$	$1,862 \cdot 10^{-4}$	$1,814 \cdot 10^{-4}$	-	5,17	2,48
16	2	15	16	3	14	$1,001 \cdot 10^{-5}$	$1,188 \cdot 10^{-5}$	$1,199 \cdot 10^{-5}$	$1,209 \cdot 10^{-5}$	-	16,49	0,99
16	1	15	16	2	14	$3,343 \cdot 10^{-6}$	$3,963 \cdot 10^{-6}$	$3,846 \cdot 10^{-6}$	$4,860 \cdot 10^{-6}$	-	13,07	3,05
13	1	12	13	2	11	$8,847 \cdot 10^{-4}$	$9,777 \cdot 10^{-4}$	$9,915 \cdot 10^{-4}$	$9,566 \cdot 10^{-4}$	-	10,77	1,39
16	3	14	16	4	13	$4,728 \cdot 10^{-6}$	$5,053 \cdot 10^{-6}$	$5,309 \cdot 10^{-6}$	$5,494 \cdot 10^{-6}$	-	10,94	4,81
15	2	13	15	3	12	$2,537 \cdot 10^{-5}$	$2,643 \cdot 10^{-5}$	$2,613 \cdot 10^{-5}$	$2,499 \cdot 10^{-5}$	-	2,91	1,13
17	1	16	16	2	15	$4,236 \cdot 10^{-5}$	$4,321 \cdot 10^{-5}$	$4,113 \cdot 10^{-5}$	-	$3,967 \cdot 10^{-5}$	2,98	5,05
17	2	16	16	1	15	$1,412 \cdot 10^{-5}$	$1,440 \cdot 10^{-5}$	$1,399 \cdot 10^{-5}$	-	$1,356 \cdot 10^{-5}$	0,92	2,94
15	2	13	14	3	12	$1,889 \cdot 10^{-4}$	$1,791 \cdot 10^{-4}$	$1,745 \cdot 10^{-4}$	-	$1,708 \cdot 10^{-4}$	8,28	2,67
14	3	11	13	4	10	$6,770 \cdot 10^{-5}$	$6,178 \cdot 10^{-5}$	$6,085 \cdot 10^{-5}$	-	$5,926 \cdot 10^{-5}$	11,26	1,54
15	3	13	14	2	12	$6,314 \cdot 10^{-5}$	$5,982 \cdot 10^{-5}$	$5,861 \cdot 10^{-5}$	-	$5,604 \cdot 10^{-5}$	7,73	2,05

S^{TM} – расчет в соответствии с традиционным методом (ТМ); $S^{(1)}$ – расчет с учетом внутримолекулярной поправки посредством Паде-аппроксиманты (1);

$S^{[11]}$, $S^{[9]}$ и $S^{[8]}$ – экспериментальные данные из работ [11], [9] и [8] соответственно;

$\delta_1 = |S^{[11]} - S^{\text{TM}}| / S^{[11]}$, $\delta_2 = |S^{(1)} - S^{[11]}| / S^{[11]}$

В итоге было установлено, что использование Паде-аппроксиманты (1) позволяет получить величину стандартного отклонения близкую к экспериментальной точности ($1,86 \pm 0,1$ % вместо $6,76 \pm 0,36$ %) в сравнении с традиционной методикой [5] (см. таблица). Как и ожидалось, Паде-аппроксиманты оказываются более пригодными при необходимости описания значений функции в условиях широкого диапазона величины аргументов, чем классические выражения в виде ряда Тейлора (см. рисунок). Данное свойство является важным при

обработке высокотемпературных спектров, которые характеризуются наличием множества спектральных линий с различными значениями квантовых чисел. Предсказательная способность Паде-аппроксиманты (1) также оказалась выше: величина среднего относительного отклонения по интенсивностям 112 КВ-линий (диапазон 1895,37940-2323.7204 см^{-1}), не участвовавших в обработке (диапазон 955,6870-1895,2627 см^{-1}) равна 6,59 % вместо 38,41 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (рег.№ 13-07-98027 р_сибирь_a) и фонда некоммерческих программ «Династия».

1. *Polyansky O.L.* One-Dimensional Approximation of the Effective Rotational Hamiltonian of the Ground State of the Water Molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 112, No 1. P. 79-87.
2. *Burrenin A.V., Tyuterev V.I.G.* On the application of the Effective Rotational Pade Hamiltonian Operator of the Molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 1984. V. 108, No 1. P. 153-154.
3. *Belov S.P., Yamada K.M.T., Winnewisser G., Poteau L., Bocquet R., Demaison J., Polyansky O., Tretyakov M.Yu.* Terahertz Rotational Spectrum of H_2S // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 173. P. 380-390.
4. *Быков А.Д., Науменко О.В., Щербаков А.П., Синуца Л.Н., Воронин Б.А.* Идентификация и моделирование спектра поглощения молекулы H_2^{16}O в диапазоне 5750-7965 см^{-1} // *Оптика атмосферы и океана.* 2004. Т. 17, № 12. С. 1057-1065.
5. *Camy-Peyret C., Flaud J.-M.* Vibration-rotation intensities in H_2O – Type Molecules. Application to the $2\nu_2$, ν_1 and ν_3 Bands of H_2^{16}O // *J. Mol. Spectrosc.* 1975. V. 55. P. 278-310.
6. *Camy-Peyret C., Flaud J.-M.* Line positions and intensities in the ν_2 band of H_2^{16}O // *Mol. Phys.* 1976. V. 32, No 2. P. 523-537.
7. *Zou Q., Varanasi P.* Laboratory measurement of the spectroscopic line parameters of water vapor in the 610-2100 and 3000-4050 см^{-1} regions at lower-tropospheric temperatures // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2003. V. 82. P. 45-98.
8. *Mikhailenko S.N., Keppler Albert K.A., Mellau G., Klee S., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Tyuterev V.I.G.* Water vapor absorption line intensities in the 1900-6600 см^{-1} region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2008. V. 109. P. 2687-2696.
9. *Coudert L. H., Wagner G., Birk M., Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Flaud J.-M.* The H_2^{16}O molecule: Line position and line intensity analyses up to the second triad // *J. Mol. Spectrosc.* 2008. V. 251. P. 339-357.
10. *Regalia L., Oudot C., Thomas X., Von der Heyden P., Decatoire D.* FTS improvements and connection with a long White cell. Application: H_2^{16}O intensity measurements around 1200 см^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111. P. 826-842.
11. *Toth R. A., Sung K., Brown L. R.* H_2^{16}O line strengths revisited: ν_2 and $2\nu_2-\nu_2$ at 6 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 2011. V. 265. P. 59-68.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА ЗЕЕМАНА В ИК СПЕКТРЕ МОЛЕКУЛЫ NO

Ю.Г. Борков¹, А.А. Ионин², И.О.Киняевский², Ю.М.Климачев², А.Ю.Козлов², А.А. Котков², О.Н. Сулакшина¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им.

П.Н.Лебедева Российской академии наук

geo@iao.ru, aion@sci.lebedev.ru, kigor@sci.lebedev.ru, umk@sci.lebedev.ru,

akozlov@sci.lebedev.ru, aakche@sci.lebedev.ru, son@iao.ru

Ключевые слова: окись азота, колебательно–вращательный спектр, парамагнитные свойства, эффект Зеемана

В данной работе экспериментально и теоретически исследуется зависимость зеемановского расщепления разных колебательно-вращательных линий в спектре поглощения молекулы окиси азота от величины магнитного поля. Для регистрации спектра используется метод лазерного магнитного резонанса с применением непрерывного газоразрядного СО лазера. Анализ экспериментальных данных для компонент зеемановского расщепления спектральных линий проведен на основе созданной расчетной процедуры численной диагонализации матрицы полного эффективного гамильтониана, включающего оператор Зеемана описывающий взаимодействие молекулы с магнитным полем.

Молекула окиси азота, находясь в основном электронном состоянии ²П, выделяется среди других двухатомных молекул своей химической активностью и парамагнитными свойствами, которые обусловлены наличием собственного магнитного момента. Наличие собственного магнитного момента позволяет управлять спектром поглощения молекулы в магнитном поле, когда под действием поля происходит зеемановское расщепление уровней энергии. Таким образом, применяя спектроскопический анализ зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий молекулы NO можно определять величину магнитного поля.

В работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование зависимости зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий в полосе 0-1 спектра поглощения молекулы окиси азота от величины магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились в лаборатории Газовых лазеров ФИАН им. П.Н.Лебедева. Для измерения коэффициента поглощения NO применялся непрерывный газоразрядный СО лазер низкого давления, охлаждаемый жидким азотом. Этот лазер перестраивался по спектральным и был способен работать на ~200 колебательно-вращательных линиях [1]. Оптическая схема и методика измерения коэффициента поглощения NO в газовой кювете, помещенной в магнитное поле, подробно описана в работе [2].

Для исследования временной динамики поглощения излучения молекулами NO в импульсном магнитном поле было выбрано несколько линий СО лазера, которые в обычных

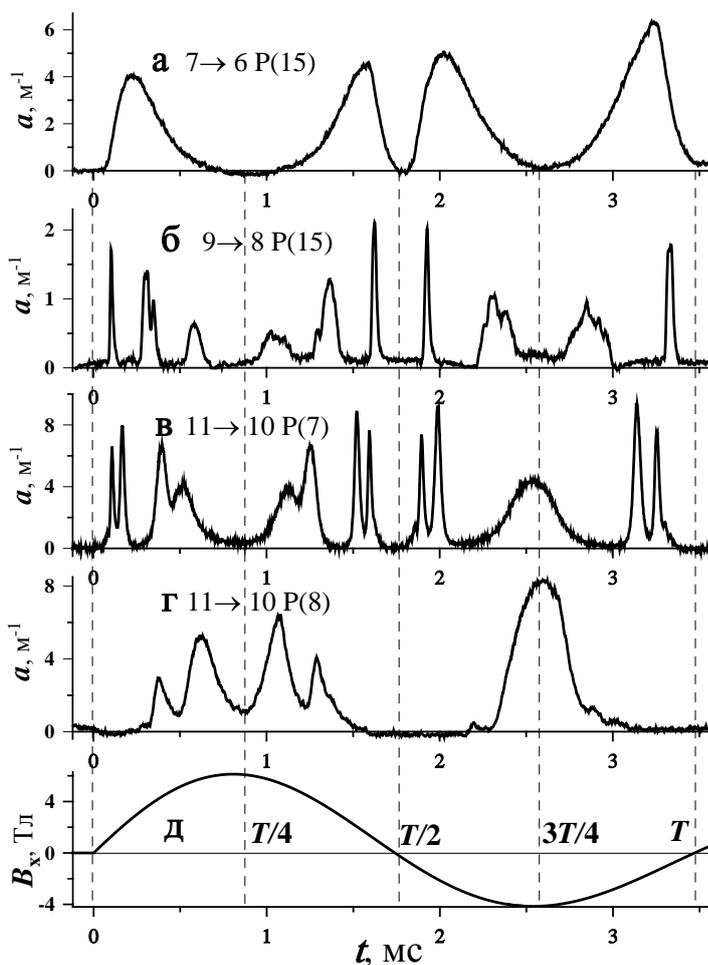


Рис. 1. Временные зависимости коэффициентов поглощения $a(t)$ излучения СО лазера на четырех линиях (а-г), и магнитного поля $B(t)$ (д).

условиях слабо ($\ll 1 \text{ м}^{-1}$) поглощаются в окиси азота. Измерения проводились на четырех переходах молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, указанных на Рис. 2.1,а-г. Поглощение излучения измерялось при комнатной температуре 296 К и при давлении NO в газовой кювете 0.02 атм. Магнитная индукция в соленоиде изменялась с периодом затухающих колебаний $T = 3.5 \text{ мс}$ и достигала 6 Тл (Рис. 2.1,д). На Рис. 2.1,а-г представлены временные зависимости коэффициентов поглощения в NO на протяжении одного периода колебаний магнитного поля. Каждая четверть периода затухающих колебаний магнитного поля отмечена на Рис. 2.1 вертикальным пунктиром. Наиболее информативными и полезными для сравнения с результатами теоретических расчетов, по-видимому, являются временные зависимости коэффициентов поглощения в NO при зондировании на переходах СО лазера

9→8 P(15) и 11→10 P(7) (Рис. 1,б-в), т.к. они имеют более узкие пики поглощения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Теории и модельному расчету эффекта Зеемана в двухатомных парамагнитных молекулах посвящен целый ряд работ [3-7], в которых, как правило, рассматривается линейная зависимость зеемановского расщепления от величины магнитного поля. Такое приближение соответствует учету гамильтониана Зеемана, отвечающего за взаимодействие с магнитным полем, в первом порядке теории возмущений и вполне оправдано для слабых магнитных полей.

В данной работе для анализа экспериментальных данных предлагается наиболее общий подход, описанный в [8-9], в котором строится полный эффективный гамильтониан молекулы [8], учитывающий взаимодействие с магнитным полем. $H_{\text{eff}} = H_0^{\text{eff}} + H_Z$, где H_0^{eff} эффективный

гамильтониан свободной молекулы, учитывающий все внутримолекулярные взаимодействия [10-11]. H_Z -эффективный гамильтониан, описывающий взаимодействие молекулы с внешним магнитным полем [9]. Уровни энергии всех расщепленных компонент находились путем численной диагонализации матрицы полного эффективного гамильтониана H_{eff} , при этом сначала проводилась диагонализация матрицы эффективного гамильтониана H_0^{eff} построенной в базисе симметризованных волновых функций соответствующих a - связи по Гунду, и рассчитывались уровни энергии свободной молекулы. Величины расщепления уровней энергии в магнитном поле находились из диагонализации матрицы эффективного оператора H_Z , матричные элементы которого вычислялись в базисе собственных волновых функций эффективного гамильтониана H_0^{eff} . Заметим, что матрица эффективного гамильтониана H_0^{eff} диагональная по квантовым числам Λ, S, J и M , а недиагональная по квантовым числам Σ и Ω , тогда как матрица эффективного оператора Зеемана H_Z недиагональная также по квантовому числу J . Таким образом, только M является хорошим квантовым числом для оператора H_Z и матрица этого оператора строится для каждого M отдельно. В случае магнитного поля для колебательных переходов $v \rightarrow v'$ к разрешенным вращательным переходам с изменением полного углового момента $\Delta J = 0, \pm 1$, соответствующим Q, P и R ветвям добавляются разрешенные переходы между зеемановскими подуровнями с различными значениями магнитного квантового числа M и изменением $\Delta M = 0, \pm 1$ (π и σ компоненты). При расчете относительных интенсивностей переходов между зеемановскими подуровнями фактор Хенля –Лондона [12-13], записывается в виде двух сомножителей $S_{J,M,\Omega} = S_R(J\Omega, J'\Omega) S_M(JM, J'M')$, один из которых $S_M(JM, J'M')$ [13], зависящий от магнитного квантового числа M в случае отсутствия поля (при суммировании по M) дает вырождение уровня равное $2J+1$.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В качестве примера сопоставления расчетных и экспериментальных данных на рис.2 приведена временная динамика коэффициента поглощения NO в магнитном поле на линии излучения $9 \rightarrow 8$ P(15) CO-лазера. Сравнение выполнялось для коэффициентов поглощения нормированных на максимальное значение за импульс магнитного поля, при этом уменьшалось влияние таких факторов, как точность измерения коэффициентов поглощения и ширины линий зондирующего излучения. На рисунке 2 измеренное поглощение отложено вверх, а рассчитанное поглощение вниз в виде зеркального отражения. Как видно из рис.2, расчет дает верное положение экспериментальных пиков поглощения, обусловленных переходами

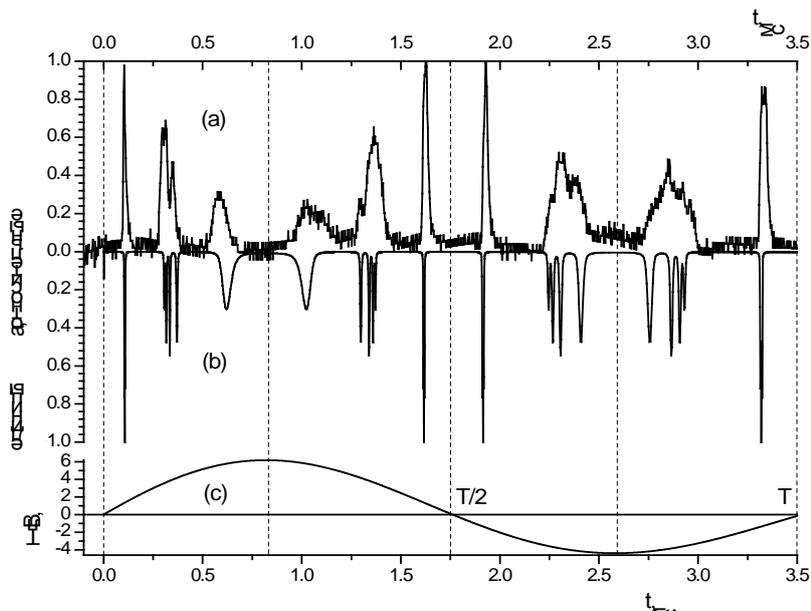


Рис.2 Временная динамика измеренного (а) и рассчитанного(б) коэффициентов поглощения в NO излучения CO –лазера на линии 9→8 P(15) в импульсном магнитном поле.

между зеемановскими компонентами двух линий Q-ветви. Первый - «узкий пик» поглощения образовывали три перехода между зеемановскими подуровнями в линии Q(1.5), а следующие пики поглощения обусловлены пятью переходами в линии Q(2.5).

Проведенное сопоставление экспериментальных и теоретических данных указывает на необходимость дальнейшего совершенствования методики эксперимента

и теоретических расчетов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №13-02-01135 А).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ветошкин С.В., Ионин А.А., Климачев Ю.М. и др. Многочастотное лазерное зондирование активных сред CO:He, CO:N₂ и CO:O₂ в широко-апертурном импульсном усилителе. Препр./ ФИАН. 2005. №13. С.1-55.
2. Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kozlov A.Yu. and A.A. Kotkov A.A. Mid-IR Zeeman spectrum of nitric oxide molecules in a strong magnetic field// J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2011. V. 44. P.025403.
3. Radford H.E. Microwave Zeeman Effect of Free Hydroxyl Radicals // Phys.Rev.1961. V.122. P114-130.
4. Mizushima M., Cox J.T., Gordy W. Zeeman Effect in the Rotational Spectrum of NO // Phys.Rev.1955. V.98. P.1034.
5. Schadee A. On the Zeeman Effect in Electronic Transitions of Diatomic Molecules // JQSRT.1978. V.19. P.517-531.
6. Meerts W.L., Veseth L. The Zeeman Spectrum of the NO Molecule //J.Mol. Spectros. 1980. V.82. P.202-213.
7. Hakuta K., Uehara H.Laser Magnetic Resonance for the $\nu=1-0$ Transition of NO ($^2\Pi_{3/2}$) by CO Laser // J.Mol. Spectros. 1975. V.58. P.316-322.
8. Takazawa K., Abe H. Electronic spectra of gaseous nitric oxide in magnetic fields up to 10 T// J.Chem.Phys. 1999. V.110. P.9492-9499.
9. Ramos A.A.,Bueno J.T. Theory and Modeling of the Zeeman and Paschen-Back effects in Molecular Lines // Astrophys.J. 2006. V.636. P.548-563.
10. Brown J.M., Colbourn E.A., Watson J.K.G. and Wayne F.D. An Effective Hamiltonian for diatomic molecules. Ab initio calculations of parameters of HCl^{+/+} J.Mol.Spectros. 1979. V.74. P.294-318.
11. Сулакшина О.Н. Описание колебательно-вращательных спектров двухатомных стабильных радикалов в состоянии $^2\Pi$ //Оптика атмосферы и океана 2004. Т.17 .С.430-433.
12. Shall H, Gray J.A., Dulick M., Field R.W.Sub-Doppler Zeeman spectroscopy of the CeO molecule //J.Chem.Phys. 1986. V.85. P.751-762.
13. Herrmann W., Rohrbeck W., UrbanW. Line Shape Analysis for Zeeman Modulation Spectroscopy// Appl. Phys.1980. V.22. P.71-75.

КОГЕРЕНТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ КОРОТКИХ ИМПУЛЬСОВ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ГАЗАХ.

Е.Н. Чесноков *, В.В. Кубарев **, П.В. Кошляков *

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

**Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

E-mail: chesnok@kinetics.nsc.ru, v.v.kubarev@inp.nsk.su, pvk@kinetics.nsc.ru

Ключевые слова: Лазер на свободных электронах, вращательные спектры, оптическая свободная индукция, time-domain спектроскопия.

Аннотация:

Описываются результаты экспериментов на Новосибирском лазере на свободных электронах, в которых наблюдались различные когерентные эффекты, возникающие при распространении коротких импульсов терагерцового излучения в газах. С помощью сверхбыстрых приемников излучения терагерцового диапазона наблюдались сигналы оптической свободной индукции в различных газах. Впервые было прослежено формирование и дальнейшая трансформация 0- π импульсов в оптически плотной среде. Впервые были получены эхо-подобные сигналы оптической свободной индукции для молекул типа асимметричного волчка.

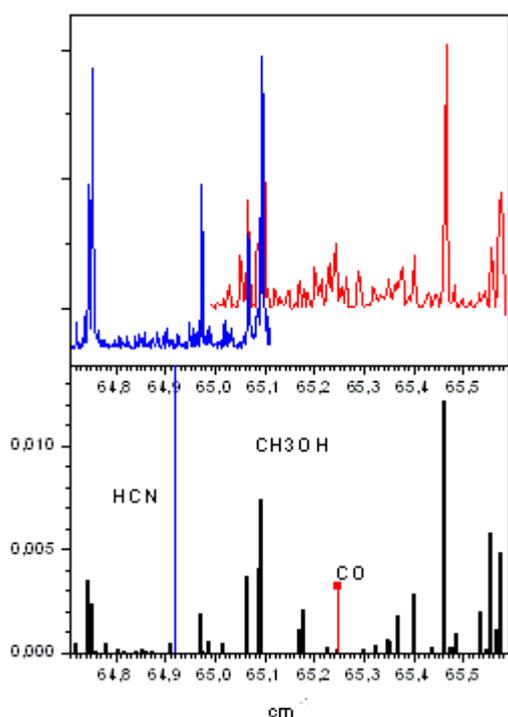


Рис. 1. Вверху - участки вращательного спектра CH_3OH , полученные путем фурье преобразования сигнала оптической свободной индукции. Синим цветом приведены результаты эксперимента, в котором в качестве гетеродина использовалось излучение HCN, красным – излучение CO.

Новосибирский лазер на свободных электронах, работающий в области 120 – 250 мкм, излучает непрерывную последовательность коротких (100 – 150 псек) когерентных импульсов. Большая энергия лазерных импульсов (5 – 20 мкДж) позволяет осуществлять различные эксперименты в линейном и нелинейном режиме.

Мы наблюдали сигналы оптической свободной индукции на вращательных линиях различных газов. Этот эффект аналогичен хорошо известному в ядерном магнитном резонансе спаду свободной индукции (FID). В наших экспериментах оптический сигнал FID возникал в субнаносекундном диапазоне.

С помощью сверхбыстрых приемников излучения можно было регистрировать сигнал FID в режиме реального времени в одном импульсе. Далее кратко представлены некоторые из полученных результатов.

1. Сигнал FID был использован для получения вращательных спектров газов. Чтобы получить информацию о фазе сигнала FID, необходимую для нахождения спектров, использовалось оптическое гетеродинирование. При этом, опорный оптический сигнал (гетеродин) формировался из того же лазерного импульса, который возбуждал исследуемый газ. Опробована оригинальная схема детектирования оптического сигнала FID, в которой опорный оптический сигнал формируется в молекулярном газе, имеющем в исследуемой спектральной области одиночную линию поглощения. Достигнуто спектральное разрешение лучше 60 МГц, что является рекордным для time-domain спектроскопии. Пример участка спектра высокого разрешения приведен на рис.1.

2. Была детально прослежена трансформация формы короткого оптического импульса при распространении в среде большой оптической плотности с одиночной линией поглощения. Согласно существующим теоретическим представлениям при этом формируется так называемый $0-\pi$ импульс, который распространяется без потери энергии. На рис.2 показано, как

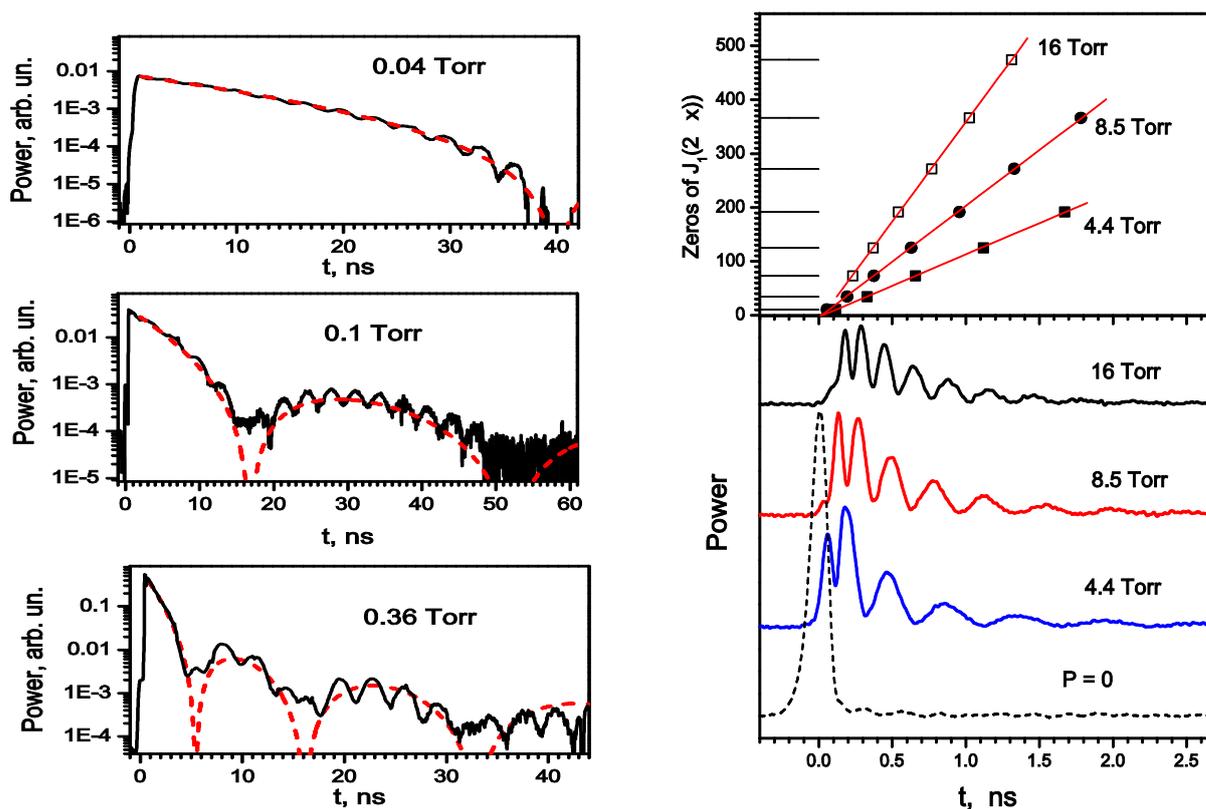


Рис.2 . Слева - начало формирования $0-\pi$ импульса при увеличении оптической плотности среды. Черным показан сигнал оптической свободной индукции в HCN. Красный пунктир – расчет по аналитической формуле, описывающей $0-\pi$ импульс. Справа – уже сформировавшийся $0-\pi$ импульс, наблюдаемый в экспериментах с газообразным HBr. Показано изменение формы импульса при увеличении оптической плотности среды, а также соответствие положения минимумов экспериментального сигнала теоретическим предсказаниям.

меняется форма экспериментально наблюдаемого сигнала после прохождения через кювету с HCN.

3. Если в пределах спектральной ширины лазерного импульса оказывается большое количество (несколько десятков) вращательных линий поглощения, то зависимость сигнала оптической свободной индукции от времени может содержать некоторые особенности, связанные с периодической фазировкой сигналов, отвечающих отдельным вращательным линиям. Ранее это явление наблюдалось при распространении коротких импульсов в среде с простейшими вращательными спектрами, к которым относятся газы с линейными молекулами. Это явление получило название «commensurate echo».

Мы впервые наблюдали аналогичное явление для среды, состоящей из молекул типа асимметричного волчка. В экспериментах лазер настраивался на области вращательного спектра NO_2 вблизи 122 мкм или 149 мкм, в которых в интервале шириной 0.2 см^{-1} находится около сотни вращательных линий. На рис.3 приведен пример сигнала свободной индукции наблюдаемого на 122 мкм.

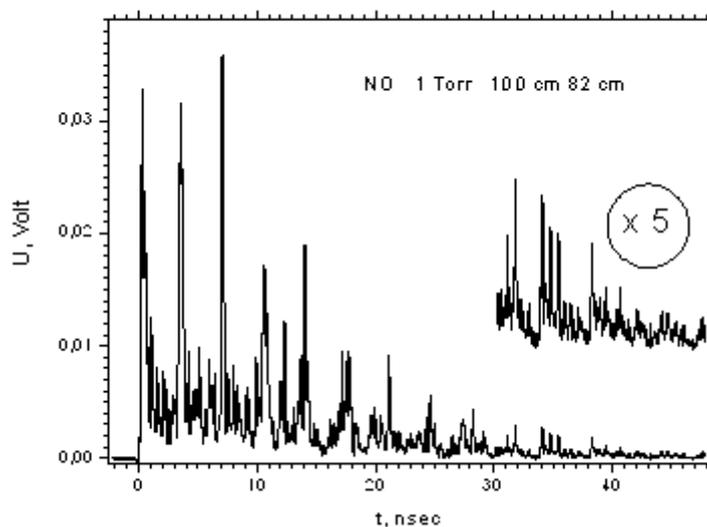


Рис. 3. Сигналы «commensurate echo» в газе NO_2 при настройке лазера на полосу поглощения в районе 122 мкм. На вставке показан в увеличенном масштабе участок сигнала при $t > 30$ нсек.

Качественно природу наблюдаемых всплесков можно понять, проанализировав имеющийся в литературе спектр высокого разрешения NO_2 в этой области. Сигнал оптической свободной индукции содержит большое количество отдельных гармонических компонент, отвечающих различным линиям поглощения. Первоначально эти компоненты сфазированы, но вследствие различия частот их фазы начинают различаться. Спад сигнала на временах менее 1 нсек связан

с первоначальной расфазировкой компонент. По прошествии примерно 3 нсек некоторые из компонент вновь оказываются сфазированными, что приводит к всплеску сигнала. Такие периодические «сфазирования» спектральных компонент возможны в том случае, если интервалы частот в молекулярном спектре кратны одной величине. Для вращательных спектров линейных молекул это свойство выполняется очень хорошо, поэтому «commensurate echo» для линейных молекул представляет собой простую последовательность периодических всплесков. Для вращательных спектров нелинейных молекул постоянство интервалов является очень приблизительным, поэтому сигнал «commensurate echo» оказывается значительно более сложным. Однако вид сигнала, то есть набор моментов времени, при которых происходит сфазирование большого количества спектральных компонент, является характерным для данной молекулы. Положение всплесков сигнала оптической свободной индукции является своеобразным «отпечатком пальцев» для данной молекулы, но не в частотной шкале, а в шкале времени.

1. E N Chesnokov, V V Kubarev, P V Koshlyakov and G N Kulipanov. Direct observation of the terahertz optical free induction decay of molecular rotation absorption lines in the sub-nanosecond time scale // Appl. Phys. Lett. 2012. V.101. P.131109.
2. E N Chesnokov, V V Kubarev, P V Koshlyakov and G N Kulipanov. Very long terahertz free induction decay in gaseous hydrogen bromide. Laser Phys. Lett. 2013. V.10. №5. P.055701.

РАСЧЁТ КОЭФФИЦИЕНТОВ УШИРЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЛИНИЙ СО-СО₂

Н.Н. Лаврентьева^{1,2}, Б.А.Воронин¹

¹*Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск, Россия*

²*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

lnn@iao.ru, vba@iao.ru

Представлены результаты расчетов коэффициентов уширения (при комнатной температуре) и температурных показателей линий окиси углерода давлением двуокиси углерода. Вычисления проводились для линий вращательной полосы, вращательные квантовые числа $0 < J < 100$. Расчеты выполнены согласно полуэмпирическому методу, основанному на параметрической модификации ударной полуклассической модели. Данный подход дает глобальное описание параметров контура и сохраняет основные физические закономерности процессов уширения и сдвига линий столкновениями. Приведено сравнение рассчитанных параметров с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: межмолекулярные взаимодействия, столкновительное уширение, окись углерода, полуэмпирический метод

Расчёты $\gamma(\text{CO-CO}_2)$ проводились в рамках полуэмпирического подхода [1], который ранее успешно применялся при вычислениях ударных параметров контура линий молекул водяного пара, углекислого газа и озона [2]. Метод является параметрической модификацией ударной полуклассической теории уширения, в котором вводятся три приближения: классические траектории, ударные столкновения, бинарные столкновения. Параметры полуэмпирической модели находятся из сравнения результатов расчёта с экспериментальными полуширинами линий.

Расчёты полуширин линий СО в случае уширения давлением СО₂ проведены для переходов с вращательными квантовыми числами нижнего состояния до $J = 100$ при комнатной температуре. Для получения параметров полуэмпирической модели в случае самоуширения использованы экспериментальные данные [3].

Рассчитанные нами значения коэффициентов уширения в зависимости от вращательного квантового числа представлены в таблице 1.

Данные из таблицы 1 графически представлены на рисунке 1. Максимальные значения полуширина линий СО-СО₂ имеет при малых J ($0.101 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$), далее идет довольно резкий спад до J примерно 12, затем спад замедляется: от $J = 13$ до $J = 100$ величина коэффициента уширения меняется всего на $0.02 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$.

Таблица 1. Полуширины линий CO в случае уширения давлением CO₂.

J	$\gamma(\text{co-co}_2)$	J	$\gamma(\text{co-co}_2)$	J	$\gamma(\text{co-co}_2)$	J	$\gamma(\text{co-co}_2)$
0	0.1013	26	0.0632	52	0.0591	78	0.0563
1	0.0984	27	0.063	53	0.05895	79	0.0562
2	0.0955	28	0.0628	54	0.0588	80	0.0561
3	0.092	29	0.0626	55	0.0587	81	0.05605
4	0.0885	30	0.0624	56	0.0586	82	0.056
5	0.08455	31	0.06225	57	0.05845	83	0.0559
6	0.0806	32	0.0621	58	0.0583	84	0.0558
7	0.07735	33	0.0619	59	0.0582	85	0.0557
8	0.0741	34	0.0617	60	0.0581	86	0.0556
9	0.072	35	0.06155	61	0.058	87	0.05555
10	0.0699	36	0.0614	62	0.0579	88	0.0555
11	0.0688	37	0.0612	63	0.0578	89	0.0554
12	0.0677	38	0.061	64	0.0577	90	0.0553
13	0.0671	39	0.06085	65	0.0576	91	0.05525
14	0.0665	40	0.0607	66	0.0575	92	0.0552
15	0.0661	41	0.06055	67	0.0574	93	0.0551
16	0.0657	42	0.0604	68	0.0573	94	0.055
17	0.0654	43	0.06025	69	0.0572	95	0.05495
18	0.0651	44	0.0601	70	0.0571	96	0.0549
19	0.06485	45	0.06	71	0.057	97	0.0548
20	0.0646	46	0.0599	72	0.0569	98	0.0547
21	0.06435	47	0.05975	73	0.0568	99	0.05465
22	0.0641	48	0.0596	74	0.0567	100	0.0546
23	0.0639	49	0.05945	75	0.0566		
24	0.0637	50	0.0593	76	0.0565		
25	0.06345	51	0.0592	77	0.0564		

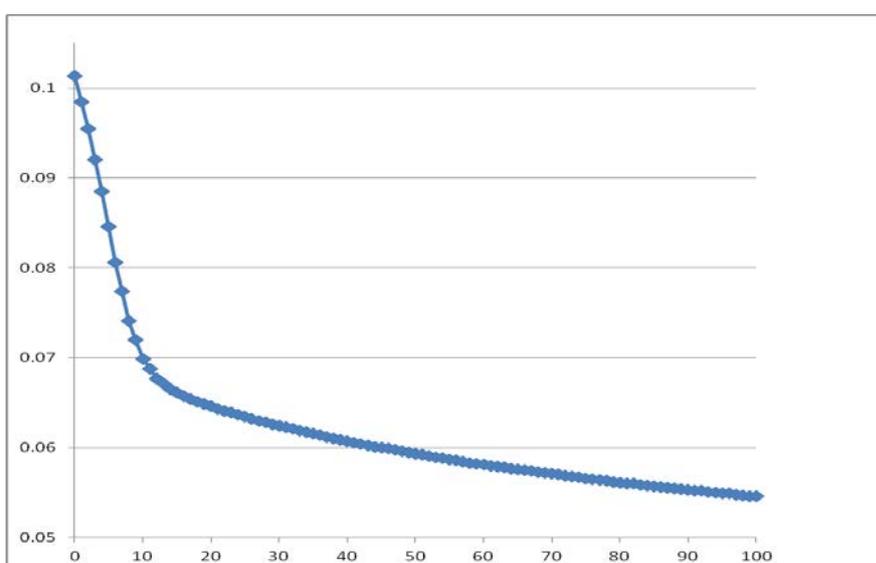


Рис.1. Коэффициенты уширения линий CO в случае уширения давлением CO₂ в зависимости от вращательного квантового числа J .

В таблице 2 представлены данные Varanasi из работы [3] для 300 К с ошибкой, данные из работы [4] для 202К и наши данные для 296К. Кроме того, в последнем столбце приведена разность наших данных и данных из работы [3]. Видно, что наш расчет несколько завышен: среднее разность полученных в работе [3] и рассчитанных нами полуширин линий -0.00253 .

Таблица 2.

	[3]	[3]ошибки	[4](202К)	Наш расчет	Разница, данные[3] - наш расчет
R(1)	0.1040	± 0.005	0.205	0.10130	0.00270
R(2)	0.0948	± 0.006	0.14	0.09840	-0.00360
R(3)	0.0913	± 0.0037	0.16	0.09550	-0.00420
R(4)	0.0897	± 0.0027	0.15	0.09200	-0.00230
R(5)	0.0841	± 0.0022	0.13	0.08850	-0.00440
R(6)	0.0771	± 0.0035	0.14	0.08455	-0.00745
R(7)	0.0773	± 0.0033	0.13	0.08060	-0.00330
R(8)	0.0762	± 0.0023	0.13	0.07735	-0.00115
R(9)	0.0712	± 0.002	0.13	0.07410	-0.00290
R(10)	0.0715	± 0.0047	0.11	0.07200	-0.00050
R(11)	0.0660	± 0.004	0.12	0.06990	-0.00390
R(12)	0.0674	± 0.0051	0.125	0.06880	-0.00140
R(13)	0.0645	± 0.0032	0.13	0.06770	-0.00320
R(14)	0.0660	± 0.004	0.125	0.06710	-0.00110
R(15)	0.0649	± 0.0038	0.13	0.06650	-0.00160
R(16)	0.0640	± 0.0031	0.1	0.06610	-0.00210
				Среднее знач.	-0.00253

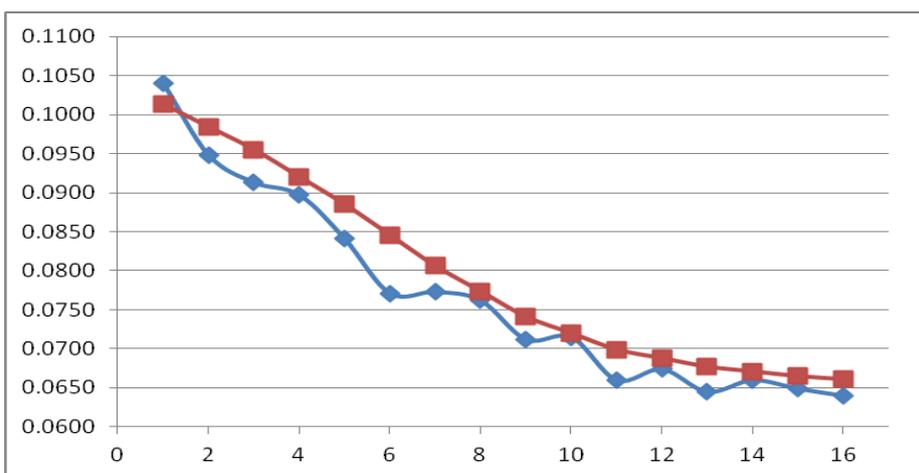


Рис.2. Полуширины линий CO - CO₂ , представленные в таблице 2. Красные квадраты – наш расчет, синие ромбы - работа [3].

Отметим, что использованный в БД HITEMP [5] спектр CO, основывался на работе Goorvitch [6], где значения J достигают $J_{\max}=149$, и, по-видимому, расчеты необходимо будет продолжить для больших значений J .

В результате проделанной работы получены экспериментальные и расчётные коэффициенты уширения линий CO давлением CO₂ для переходов в широком интервале вращательных квантовых чисел. Результаты расчётов и измерений находятся в хорошем согласии. В дальнейшем планируется исследовать температурную зависимость столкновительных полуширин линий углекислого газа.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума РАН 22.2 «Фундаментальные проблемы исследований и освоения Солнечной системы».

Литература

1. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitsa L. Semi-empiric approach to the calculation of H₂O and CO₂ line broadening and shifting // Mol. Phys. 2004. V. 102. P. 1653-1658.
2. Буддырева Ж., Лаврентьева Н.Н., Осипова А.С., Мишина Т.П.. Теоретический расчёт коэффициентов столкновительного уширения спектральных линий озона давлением атмосферных газов // Опт. Спектроск. 2010. Т. 108. № 4. С. 549-559.
3. Varanasi P. Measurement of line width of CO of planetary interest at low temperatures // J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1975.V.15, P. 191-196.
4. Tubes L.D., Williams D., Broadening of infrared absorption lines at reduced temperatures, II. Carbon Monoxide in an atmosphere of Carbon Dioxide // J. opt. Soc. Am. 1972. V.62, P.423-427.
5. Rothman L.S., Gordon I.E., Barber R.J., Dothe H., Gamache R.R., Goldman A., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Tennyson J., HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 2010.V.111, P.2139–2150.
6. Goorvitch D. Infrared CO line list for the X¹Σ⁺ state // Astrophys J Suppl Ser. 1994. V.95, P.535-552.

ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ SO₂ В ДИАПАЗОНЕ 260-330 нм

А.А.Солодов, Т.Ю. Чеснокова, Ю.Н.Пономарев, А.М. Солодов, А.В. Ченцов

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск

solodov@sibmail.com, ches@iao.ru, yupon@iao.ru, chentsov_alexey@mail.ru

Ключевые слова: диоксид серы, сечения поглощения

Аннотация

Приводятся данные измерений спектра поглощения эталонной смеси SO₂-N₂ и SO₂ в воздухе на Фурье-спектрометре при контролируемых температуре и варьируемом давлении в спектральном диапазоне 0,26-0,33 мкм, где находятся две полосы поглощения SO₂. Результаты измерений сопоставляются с данными по сечениям поглощения разных авторов.

Введение

Диоксид серы (SO₂) является важной составляющей атмосферы планет солнечной системы, например, Венеры и спутников Юпитера. Также он присутствует в атмосфере Земли в качестве токсичной примеси, загрязняющей воздух. К основным источникам SO₂ в земной атмосфере можно отнести извержения вулканов и выбросы промышленных предприятий, образующиеся при сжигании топлива. Диоксид серы под действием различных факторов в атмосфере может привести к выпадению кислотных дождей. Средняя дневная концентрация SO₂ над промышленными городами в Европе находится в пределах 500 мг/м³, при этом в сельской местности его фоновое содержание не превышает 5 мг/м³ [1].

Регулярный глобальный мониторинг концентрации SO₂ в атмосфере в настоящее время проводится спектроскопическими приборами OMI, OMPS, GOME-2, установленными на спутниках. Прибор OMI на спутнике NASA Aura измеряет атмосферное излучение в диапазоне полосы поглощения SO₂ 310-315 нм [2] и в реальном времени позволяет оценивать вулканические выбросы, информация о которых необходима для авиационных полетов. Спутниковый спектрометр OMPS NM проводит измерения УФ радиации в диапазоне 300-380 нм [3]. Спектры в диапазоне 315-326 нм, измеренные спектрометром GOME-2 на MetOp-A, также используются для регулярного определения содержания SO₂ в атмосфере [4].

В основу алгоритмов восстановления содержания SO₂ из атмосферных спектров положены сечения поглощения SO₂, полученные при различных температурах. Точность определения содержания атмосферного SO₂ зависит от исходных данных по сечениям поглощения. В работе [5] проведено обширное сравнение сечений поглощения SO₂, полученных разными авторами в спектральном диапазоне 220-420 нм, и было показано, что данные могут отличаться на 7% и более, в зависимости от спектрального разрешения и условий измерений. В настоящее время имеется мало измерений сечений поглощения SO₂ с высоким

спектральным разрешением. Поэтому представленные в нашей работе результаты измерений сечений поглощения SO_2 , сделанные на Фурье-спектрометре с разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне 260-330 нм, могут быть актуальными.

Эксперимент

Измерение спектров поглощения газовой смеси $\text{SO}_2 + \text{N}_2$ (концентрация SO_2 0,207%) в диапазоне $30000 - 38000 \text{ см}^{-1}$ (260-330 нм) проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR при комнатной температуре. В качестве источника излучения использовалась ксеноновая лампа мощностью 75 Вт, регистрация излучения производилась с помощью ультрафиолетового вакуумного диода D 610. Перед началом измерений вакуумная кювета длиной 20 см с окнами из CaF_2 устанавливалась в кюветном отделении Фурье-спектрометра и в течение 3 часов откачивалась форвакуумным насосом до давления 0,02 мбар. Спектр пропускания откачанной кюветы использовался в дальнейшем как базовая линия. Газовая смесь $\text{SO}_2 + \text{N}_2$ напускалась в кювету через вакуумный пост до давлений 119, 334, 715 и 1019 мбар и выдерживалась в течение часа для достижения термодинамического равновесия. Измерение давления проводилось с помощью датчика Vacuubrand DVR-5 (погрешность измерения 0,5%). Регистрация спектра поглощения проводилась при спектральном разрешении $0,5 \text{ см}^{-1}$, для увеличения соотношения сигнал/шум было проведено усреднение 5000 измерений соответствующих каждой точке давлений. Зарегистрированные спектры поглощения $\text{SO}_2 + \text{N}_2$ приведены на рис. 1.

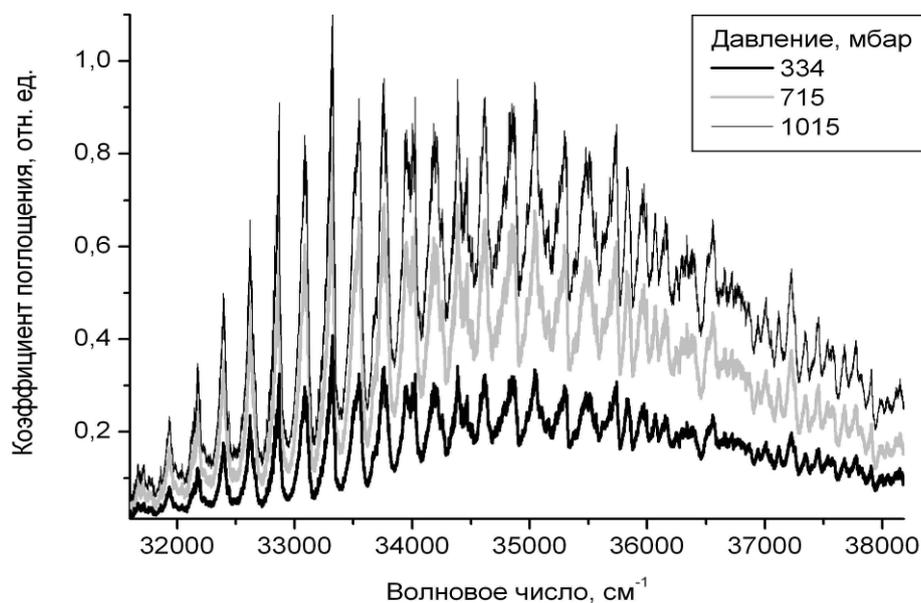


Рисунок 1. Спектры поглощения SO_2 , измеренные на Фурье-спектрометре при разных давлениях смеси SO_2 с азотом при температуре 298 К. Спектральное разрешение $0,5 \text{ см}^{-1}$, концентрация SO_2 0,207%, длина кюветы 20 см.

Сравнение измеренных сечений поглощения SO₂ с литературными данными

В настоящее время имеется достаточно большое количество измерений сечений поглощения SO₂, сделанных при комнатной температуре с различным спектральным разрешением. В табл. 1 приводится обзор литературных данных по сечениям поглощения SO₂ с указанием спектрального интервала, разрешения и температуры, при которой проводились измерения. Для сравнения с результатами наших измерений были отобраны литературные данные, попадающие в спектральный диапазон 260-330 нм, измеренные с высоким спектральным разрешением при комнатных температурах.

Результаты сравнения наших измерений на Фурье-спектрометре с ранее опубликованными данными по сечениям поглощения SO₂ приведены на рис. 2. Имеется хорошее согласие наших сечений поглощения с новыми данными Vandaele, et al., 2009, которые были также получены с помощью Фурье-спектрометра с высоким спектральным разрешением для различных температур и давлений (рис. 2, а). Также, наблюдается согласие с данными Hicks et al., 1979 (рис. 2, а). Экспериментальные данные Rufus et al., 2003 (рис. 2, а) и Brassington et al., 1981 (рис. 2, б) имеют несколько более высокие значения сечений поглощения по сравнению с нашими результатами.

Таблица 1. Обзор данных по сечениям поглощения SO₂, использованных для сравнения с результатами наших измерений

Диапазон, нм	Разрешение	Температура, К	Источник данных
227,275-416,658	2 см ⁻¹	298	A.C. Vandaele, C. Hermans, and S. Fally Fourier transform measurements of SO ₂ absorption cross sections: II. Temperature dependence in the 29000-44000 cm ⁻¹ (227-345 nm) region// JQSRT 110, 2115-2126 (2009)
220,0-325,2	0,0005-0,0032 нм	295	J. Rufus, G. Stark, P.L. Smith, J.C. Pickering, and A.P. Thorne. High-resolution photoabsorption cross section measurements of SO ₂ , 2: 220 to 325 nm at 295 K // JGR - Planets 108, Art. No. 5011 (2003)
265-313	0,02 нм	300	C.H. Hearn and J.A. Joens The near UV absorption spectrum of CS ₂ and SO ₂ at 300 K," JQSRT 45, 69-75 (1991)
281-314	0,05 нм	300	E. Hicks, B. Leroy, P. Rigaud, J.-L. Jourdain, and G. Le Bras, Spectres d'absorption dans le proche ultraviolet et le visible des composés minoritaires atmosphériques NO ₂ et SO ₂ entre 200 et 300 K// J. Chim. Phys. 76, 693-698 (1979)
290-317	0,03 нм	294	D.J. Brassington Sulfur dioxide absorption cross-section measurements from 290 nm to 317 nm// Appl. Opt. 20, 3774-3779 (1981)

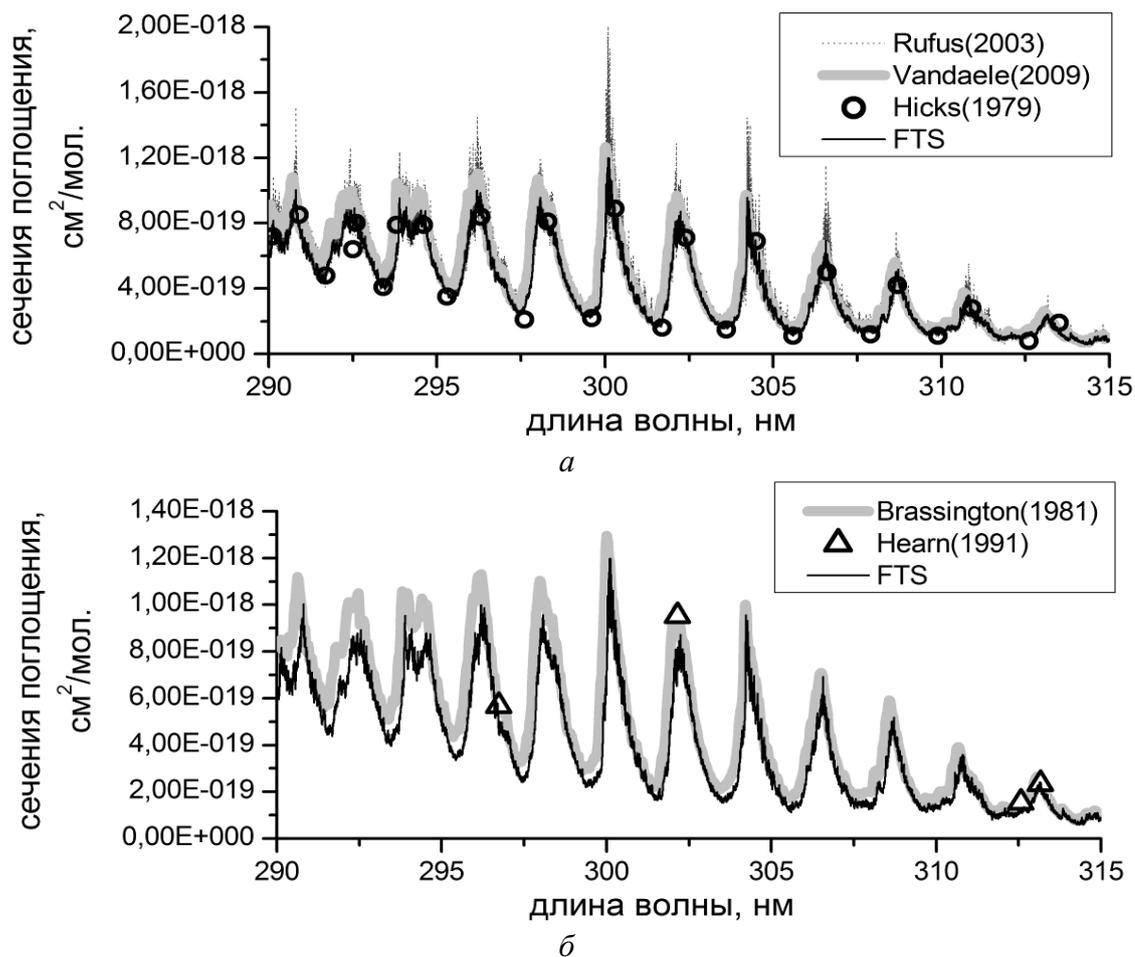


Рисунок 2. Сравнение сечений поглощения SO₂, измеренных с использованием Фурье-спектрометра (FTS), с данными других авторов.

Работа выполнена в рамках реализации проекта Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 22.2.

Литература

1. Air quality guidelines for Europe. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 1987(WHO Regional Publications, European Series, No. 23)
2. Зуев Д.В., Кашкин В.Б. Анализ выбросов диоксида серы по данным инструмента OMI (спутник AURA) для Норильской промышленной зоны. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 09. С. 793-797.
3. Kai Yang, Russell R. Dickerson, Simon A. Carn, Cui Ge, and Jun Wang First observations of SO₂ from the satellite Suomi NPP OMPS: Widespread air pollution events over China// Geophys. Res. Letters. 2013. V. 40. P.4957–4962.
4. http://atmos.eoc.dlr.de/gome2/service_so2.html
5. A.C. Vandaele, C. Hermans, and S. Fally Fourier transform measurements of SO₂ absorption cross sections: II. Temperature dependence in the 29000-44000 cm⁻¹ (227-345 nm) region// JQSRT. 2009. V.110. P.2115-2126

ПЕРВОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОГО
КОМПЛЕКСА NH₃-H₂ В МИЛЛИМЕТРОВОМ
ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН

И.В. Тарабукин, В.А. Панфилов, Л.А. Сурин
Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия

Ван-дер-ваальсовы комплексы NH₃-H₂ впервые измерены в миллиметровом диапазоне длин волн в сверхзвуковой струе с помощью внутривибрационного спектрометра с высоким разрешением на базе оротрона. Аммиак является одной из наиболее важных молекул в изучении межзвездной среды, в частности, по его инверсионным спектрам определяют температуру в молекулярных облаках (M. Juvela et al., *A&A*, 2012, V. 538, P. A133). А поскольку заселенность уровней молекулы аммиака обусловлена столкновениями преимущественно с водородом, то информация о взаимодействиях между NH₃ и H₂ представляет большой интерес (S. Maret et al., *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2009, V. 399, P. 425).

Согласно данным, полученным из теоретических расчетов поверхности потенциальной энергии (M. Mladenović et al., *Chem. Phys.*, 2008, V. 346, P. 237), равновесная структура комплекса NH₃-H₂ представляет из себя симметричный волчок (C_{3v}), причем молекула водорода расположена со стороны атома азота. В силу симметрии мономеров комплекса и статистики их ядерных спинов, NH₃-H₂ образует четыре возможные модификации, являющиеся результатами комбинаций *ortho*-/*para*-NH₃ и *ortho*-/*para*-H₂.

Измерения проводились в рабочем диапазоне спектрометра 110–150 ГГц. Вначале были обнаружены вращательные переходы комплексов, содержащих *ortho*-H₂. Поскольку энергия связи с *ortho*-H₂ заметно больше, чем с *para*-H₂, то с последним образуется гораздо меньше комплексов и их сигнал поглощения труднее обнаружить. Для решения этой проблемы в эксперименте использовался чистый *para*-H₂, полученный путем низкотемпературной конверсии с участием катализатора. Применение методики двойного резонанса позволило расширить диапазон спектрометра вниз по частоте до 75 ГГц.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-00985, 12-02-91337).

МОДЕЛИРОВАНИЕ, ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И ХРАНЕНИЕ СЕЧЕНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИС W@DIS

Воронина Ю.¹, Лаврентьев Н.¹, Привезенцев В.¹, Фазлиев А.¹, Фирсов К.М.²

1. ИОА СО РАН, Томск, Россия

2. Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

lnick@iao.ru, remake@iao.ru, faz@iao.ru

Ключевые слова: сечение поглощения, каналы фотохимических реакций, ИС W@DIS

Аннотация. В докладе обсуждается подход к систематизации сечений поглощения, ориентированный на его использование количественной спектроскопии и атмосферной химии. Систематизированная коллекция сечений поглощения включает в себя более 2000 источников информации, относящихся к 254 веществам. Часть доклада посвящена работе по созданию информационных объектов необходимых для адекватного описания веществ, реакций и сечений поглощения и процедур импорта и экспорта источников данных о сечениях поглощения, выполненной в информационной системе W@DIS.

1. Введение

Сечения поглощения необходимы для решения прикладных задач количественной спектроскопии и атмосферной химии. В спектроскопии они полезны при исследованиях преддиссоциации молекул, а в атмосферной химии при вычисления скоростей фотохимических реакций. Предшествовавшая работа по извлечению, моделированию и хранению сечений поглощений проведена нами при создании портала ATMOS, она была связана с размещением в портале вариантов экспертных значений сечений поглощения предложенных двумя организациями (JPL-NASA и IUPAC).

В докладе излагается решение задачи систематизации сечений поглощений в рамках информационных технологий, примененных ранее при создании коллекции спектральных данных для группы данных IUPAC по спектральным свойствам молекулы воды. Подобная работа по организации полной коллекции первичных данных о спектральных функциях была проведена ранее в [1]. Мы в значительной мере использовали, как опыт, так и данные из Атласа [1]. Отметим, что группа исследователей, создавших Атлас, ограничилась создание двухслойной информационной системы, отказавшись от слоя знаний.

2. Подход к систематизации ресурсов по спектральным функциям

В работе [2], посвященной систематизации спектральных данных количественной спектроскопии, применялся подход в основу которого положена систематизация по решениям задач количественной спектроскопии. При таком подходе спектральные данные отождествляются с решениями одной из восьми задач спектроскопии (T1-T7, ET). Семь задач (T1-T7) связаны с расчетами и одна задача (ET) с измерениями. Решениями последней задача

являются значения измеренных спектральных функций (коэффициент поглощения, сечение поглощения, функция пропускания и т.д.).

При построении ИС используются многочисленные классификации веществ. В данной работе используется классификация веществ, описанная в [1]. Структурные особенности веществ, их наименования регламентируются многочисленными стандартами, большая часть которых используется в данной работе. Оригинальной частью работы являются построенные в ИС W@DIS информационные объекты, соответствующие веществам и каналам продуктов фотохимических реакций.

Начиная с 2010 года в работах JPL-NASA [3,4] появились данные о каналах продуктов фотохимических реакций. Это дало нам возможность включить их в качестве метаданных для сечений поглощения, при этом мы руководствовались следующим принципом: конкретные каналы продуктов реакций добавляются в метаданные в случае, когда они входят в интервал измерений, и/или характерная длина волны канала продуктов близка к внешним границам интервала изменений длин. Наряду с каналами продуктов в метаданные включались характеристики каналов продуктов фотохимических реакций.

Наконец, все опубликованные данные о сечениях поглощения были разделены на две группы: первичные данные и составные данные.

Форматы файлов для импорта и экспорта данных

В ИС W@DIS создана система импорта и экспорта сечений поглощения, повлекшая ограничения на допустимые форматы файлов. Файлы с импортируемыми данными в формате ASCII должны состоять из колонок, содержащих значения длин волн и сечение поглощения, причем они могут включать колонки содержащие погрешности измерений этих величин. Экспортируемые файлы представляются в том же виде что и импортируемые в форматах ASCII и Excel.

Извлечение данных

На первом этапе извлечения сечений поглощения создана цифровая библиотека публикаций с использованием обширной библиографии обзорных статей NASA-JPL и IUPAC о сечениях поглощения. На втором этапе мы занимались сбором неопубликованных в печати данных размещенных на сайтах научных центров, особое место среди которых занимает сайт MPIfC Mainz [7]. В настоящее время собраны и оцифрованы сечения поглощения и связанные с ними спектральные функции для более чем 2000 публикаций. При сохранении данных в ИС W@DIS ключевой момент подхода состоит в использовании понятия *первичный источник данных*. Такой источник содержит данные из одной публикации, относящиеся к исследованиям, выполненным одним методом для одной молекулы. Все прочие источники данных мы называем

составными источниками данных. В публикации могут быть несколько первичных и/или составных источников данных.

3. Техническая реализация коллекции

Коллекция сечений поглощения предназначена для решения задач количественной спектроскопии и атмосферной химии. Эти предметные области обусловили выбор детализации информационных объектов, характеризующих вещества, различный для этих областей. В количественной спектроскопии основной задачей является систематизация и поиск сечений поглощения, а в атмосферной химии, наряду с этими задачами, важной является автоматическая обработка состава вещества, необходимая при построении кинетических уравнений, что влечет необходимость автоматического определения поэлементного состава вещества.

При составлении коллекции также потребовалось введение двух информационных объектов введенных нами ранее в количественной спектроскопии: источников данных и источников информации. Наконец, для описания процесса фотодиссоциации молекулы в системе были созданы средства для создания информационных объектов, представляющих каналы продуктов фотохимической реакции.

База данных

Информационные объекты, соответствующие сечениям поглощения, веществам и источникам данных, размещены в СУБД MySQL. Приложения, реализующие доступ к данным, написаны на языке скриптов PHP. Метаданные и высказывания онтологии сечений поглощения размещены в отдельных таблицах, этой же базы данных.

Формирование веществ и каналов продуктов фотохимической реакции

Техническая реализация информационных объектов, относящихся к веществу, была проведена нами ранее, но в этой работе потребовалось создание объектов, характеризующих слабосвязанные молекулярные комплексы и вещества в возбужденных электронных состояниях.

Вещества входят в реагенты и продукты химических реакций. При создании источников информации о сечениях поглощения среди свойств сечений поглощения используются каналы продуктов фотодиссоциации, попадающие в интервал изменения длин волн или в ближайшую внешнюю окрестность этого интервала.

Канал продуктов реакции характеризуется длиной волны и пороговым значением энергии фотодиссоциации, а в комментарии указывается публикация, в которой этот канал описан.

Импорт сечений поглощения

Импорт сечений поглощения в БД состоит из четырех этапов: выбора источника данных, задания термодинамических условий, характеризующих измерения или расчеты, выбора вещества, задания числа колонок в импортируемом в ИС файле, описания схемы данных размещенных в импортируемом файле и импорта данных в ИС.

Метаданные

В контексте данной работы метаданные представляют свойства измеренных или вычисленных сечений поглощения. Они играют вспомогательную роль при работе исследователя или программного агента с данными. Наряду со структурными свойствами данных они содержат свойства описывающие детали проведенных измерений, каналы продуктов фотодиссоциации и т.д. Для программных агентов эти свойства представляются в форме индивидов онтологической базы знаний.

4. Краткое описание коллекции сечений поглощения в ИС W@DIS

Коллекция содержит более 2000 источников информации о фотохимических реакций для 257 молекул. Первичные источники данных составляют более 80% и вычисленная онтология сечений поглощений содержит более 40000 высказываний и 455 каналов продуктов фотохимических реакций.

5. Заключение

В докладе представлен подход к описанию сечений поглощения, дан краткий обзор коллекции опубликованных и неопубликованных сечений поглощения и рассмотрена техническая реализация информационных объектов для таких предметных областей как **Вещества**, **Фотохимические реакции** и другие.

Авторы благодарны РФФИ за финансирование работы (грант 11-07- 00660-а).

6. Литература

1. H. Keller-Rudek, G. K. Moortgat, R. Sander, and R. Sörensen, The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest // Earth Syst. Sci. Data. 2013. 5. 365–373.
2. A.D. Выков, A.V. Kozodoev, A.I. Privezentsev, et al., Distributed information system on molecular spectroscopy // Proc. of SPIE, International Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy. 2006. v.6580. pp. 65800W.
3. S. P. Sander, R. R. Friedl, J. Abbatt, et al. , JPL Publication 09-31. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 16. Supplement to Evaluation 15: Update of Key Reactions, NASA Panel for Data Evaluation // NASA, JPL, California Institute of Technology, Pasadena, California, 2010.

4. S. P. Sander, R. R. Friedl, J. P. D. Abbatt, et al., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, JPL Publication 10-6, Evaluation Number 17 NASA Panel for Data Evaluation // NASA, JPL, California Institute of Technology, Pasadena, California, June 10, 2011.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ОПУБЛИКОВАННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО МОЛЕКУЛЕ ДИОКСИДА СЕРЫ И ЕЕ ИЗОТОПОЛОГОВ

Воронина С.С., Ахлѣстин А.Ю., Козодоев А.В., Лаврентьев Н.А.,
Привезенцев А.И., Фазлиев А.З., Науменко О.В.

ИОА СО РАН

E-mail elena@asd.iao.ru, vss@iao.ru, faz@iao.ru

Ключевые слова : молекула SO₂, изотопологи диоксида серы, информационная система W@DIS

В докладе представлено описание свойств опубликованных спектральных данных о параметрах спектральных линий молекулы диоксида серы и ее изотопологов. Данные извлечены из более **150** публикаций за период 50 лет. Значения свойств данных и классификация источников данных по критериям достоверности и доверия представлены в форме онтологической базы знаний об источниках информации об этих молекулах. Значения свойств вычисляются при проверках по критериям достоверности и доверия. Опубликованные колебательно-вращательные переходы, уровни энергии, параметры спектральных линий, база знаний молекулы диоксида серы и ее изотопологов размещены в интернет доступной информационной системе W@DIS (<http://wadis.saga.iao.ru/>).

1. Введение

Данный доклад является продолжением работы по систематизации в информационной системе (ИС) W@DIS опубликованных спектральных данных по молекулам типа XY₂ симметрии C_{2v} и C_s [1,2]. Ранее в [1,2] были рассмотрены некоторые этапы систематизации на примере молекул H₂O и H₂S. Цель настоящей работы состояла в сборе публикаций, извлечении из публикаций данных, формировании источников данных, импорте источников в ИС, согласовании значений идентичных состояний и переходов, автоматическом построении источников информации о молекуле диоксида серы и описании информационных ресурсов по этой молекуле.

2. Систематизация спектральных данных

В нашей работе под систематизацией данных понимается классификация, оценка качества, согласование и онтологическое описание извлеченных из публикаций источников данных.

На первом этапе работы был проведен сбор (более 150 статей по 14 изотопологам с 1970 по настоящее время) и каталогизация публикаций и извлеченных из них источников данных. Источники данных формировались таким образом, что каждый из них содержал все опубликованные в статье значения физических величин, являющиеся решением одной из шести задач спектроскопии (T1-T3, T5-T7) [3] для молекулы SO₂.

На втором этапе работы каждый источник данных импортировался в ИС, при этом автоматически генерировались свойства данных, образуя источник информации о решении той или иной задачи спектроскопии.

Распределение источников данных по изотопологам SO₂ и спектроскопическим задачам представлено в Таб. 1. В каждой ячейке Таб. 1 приведено отношение числа источников данных по изотопологу к числу колебательно-вращательных состояний или переходов, содержащихся во всех источниках данных, относящихся к задаче указанного типа.

Таблица 1. Распределение источников информации по спектроскопическим задачам

Вещество	T1	T2	T3	T5	T6	T7
SO ₂	6 / 15665	16 / 15721	7/1791	60/ 1787	31 / 22938	5 /3224
³⁴ SO ₂	1 / 94	7 / 950	4/119	6/ 3590	19 /14615	1 / 94
³³ SO ₂		1 /669			9 / 298	
SO ¹⁸ O		1 /342			6 / 494	
S ¹⁸ O ₂		3 / 359			7 / 407	
Итого источников данных	7	28	11	66	89	6

В таблицу не включена информация об изотопологах ³⁴SO¹⁸O, ³⁴SO¹⁷O, SO¹⁷O, S¹⁷O¹⁸O, ³³SO¹⁸O, S¹⁷O₂, ³³S¹⁷O₂, ³⁴S¹⁷O¹⁸O, ³⁶SO₂ по причине того, что публикации по этим изотопологам связаны только с данными об измеренных волновых числах и немногочисленны.

3. Качество и согласование данных

Качество импортированных данных оценено по трем критериям. Первый критерий – это ограничение на максимальное значение разности вакуумных волновых чисел идентичных переходов при сравнении пары источников данных. Второй – это ограничение на значение среднеквадратического отклонения волновых чисел для пары источников данных. Третий критерий – это требование о совпадении упорядочений по квантовым числам [4].

На Рис.1 приведено табличное представление максимального отклонения вакуумных волновых чисел идентичных переходов для пар источников измеренных данных. Критерием для выделения ячейки таблицы красным цветом являлось превышение максимальной разности вакуумных волновых чисел величины 0.04 см⁻¹, которая примерно соответствует максимальной возможной экспериментальной погрешности измерения волновых чисел.

Более детальные результаты сравнения можно получить в ИС, выбрав пару источников информации и кликнув на соответствующую ячейку таблицы. На Рис. 2 показана вся информация по сравнению пары источников 1981_SaWoLa_SO2 и 1968_Steenbec_SO2: суммарное число идентичных переходов, максимальная разность вакуумных волновых чисел,

среднеквадратическое отклонение вакуумных волновых чисел, число идентичных переходов по колебательным полосам, а также максимальная разность и среднеквадратическое отклонение вакуумных волновых чисел по колебательным полосам.

Источники данных	#18	#16	#15	#14	#13	#12	#11	#10	#9	#8
1968_Steenbec_SO2	#8		1.20e+1/43	0/143	1.37e-5/2					#8
1970_Steenbec_SO2	#9	5.47e-4/13	6.67e-4/110	0/111	2.87e-5/31					#9
1974_Schonk_SO2	#10		6.67e-4/19	0/25	1.06e-5/3					#10
1975_BaSeJoDu_SO2	#11					9.99e-1/1111				#11
1977_PiDrPaDa_SO2	#12									#12
1978_Lovas_orig_SO2	#13		6.67e-2/71	3.18e-6/1	0/1085					#13
1978_Lovas_SO2	#14		6.67e-2/58	1.20e+1/236						#14
1981_SaWoLa_SO2	#15									#15
1984_CaLoFuCa_SO2	#16	3.34e-2/50								#16
1985_HeLu_SO2	#18									#18
Источники данных	#18	#16	#15	#14	#13	#12	#11	#10	#9	#8

Рис. 1. Фрагмент табличного представления максимальной разности волновых чисел идентичных переходов для всех пар источников информации на примере SO₂.

1981_SaWoLa_SO2	Первичный источник										
<p>J. P. Sattler, T. L. Worchesky, Walter J. Lafferty, Diode laser heterodyne spectroscopy on the ν_1 band of sulfur dioxide, Journal of Molecular Spectroscopy, 1981, Volume 88, Issue 2, Pages 364-371, DOI: 10.1016/0022-2852(81)90186-7.</p>											
Annotation											
1968_Steenbec_SO2	Первичный источник	Показать описание									
<p>G. Steenbeckliers, Annales de la Societe Scientifique Bruxelles, 1968, Volume 82, Pages 331.</p>											
Таблица сравнения источников данных											
Число идентичных переходов в полосах	$\Delta\omega_{max}$	Вакуумные волновые числа СКО	A ₀₀	A ₀₁	A ₁₀						
43	1.20e+1	1.84e+0	12	12	1						
Таблица сравнения источников данных по идентичным колебательно-вращательным полосам											
ν_1^I	ν_2^I	ν_3^I	ν_1^J	ν_2^J	ν_3^J	Число идентичных переходов в полосах	$\Delta\omega_{max}$	Вакуумные волновые числа СКО	A ₀₀	A ₀₁	A ₁₀
1	0	0	1	0	0	24	1.20e+1	2.46e+0	0	6	1
0	0	0	0	0	0	19	8.89e-6	3.28e-6	0	6	0

Рис. 2. Фрагмент представления количественных характеристик всех бинарных отношений для двух источников данных извлеченных из публикаций [5,6] для молекулы SO₂

Как следует из рис.2, сравниваемые источники информации имеют 43 идентичных перехода, относящиеся к двум колебательным полосам: 100-100 (24 перехода) и 000-000 (19 переходов), максимальная разность вакуумных волновых чисел равна 12 см⁻¹, а среднеквадратичное отклонение 1.84 см⁻¹, следовательно, имеет место несогласованность данных для двух сравниваемых источников информации.

Выявленная информационной системой несогласованность в пересекающихся данных из разных источников далее рассматривается экспертами с привлечением более глубоких критериев. Например, большая разность волновых чисел 12 см^{-1} между двумя переходами с идентичными квантовыми числами может быть связана с неоднозначностью приписывания колебательных и вращательных квантовых чисел - т.н. лейбелингом. Такие рассогласования устраняются установлением однозначного лейбелинга, рекомендованного экспертом. Надежным критерием правильной идентификации является также сравнение с высокоточным вариационным расчетом центров и интенсивностей спектральных линий. В частности, для молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ вариационный расчет в диапазоне $0-8000 \text{ см}^{-1}$ был недавно опубликован в [7].

4. Заключение.

В докладе представлены результаты работы по систематизации, контролю достоверности, качества и согласованности опубликованных данных по уровням энергии, вакуумным волновым числам, параметрам спектральных линий изотопологов диоксида серы. Полученные в итоге выверенные массивы колебательно-вращательных переходов с непротиворечивым лейбелингом будут далее использованы для восстановления согласованных наборов экспериментальных уровней энергии в соответствии с методологией, разработанной в [8]. Высокоточные и полные наборы экспериментальных уровней энергии, в свою очередь, являются основой для создания детальных списков молекулярных линий поглощения в широком спектральном диапазоне - т.н. эталонных спектров [9]. При этом центры спектральных линий определяются на уровне лучшей экспериментальной точности как разность верхних и нижних экспериментальных уровней энергии, а интенсивности заимствуются из вариационного расчета.

Авторы благодарны РФФИ за финансирование работы (грант 13-07- 00411).

5. Литература

1. Лаврентьев Н.А., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З. Информационная система для решения задач молекулярной спектроскопии. 4. Переходы в молекулах симметрии C_{2v} и C_s . // Оптика атмосферы и океана. 2008. Т. 21. № 11. С. 957-963.
2. Половцева Е.Р., Лаврентьев Н.А., Воронина С.С., Науменко О.В., Фазлиев А.З. Информационная система для решения задач молекулярной спектроскопии. 5. Колебательно-вращательные переходы и уровни энергии молекулы H_2S . // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24. № 10. С. 898-905.

3. Лаврентьев Н.А., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З. Базы знаний для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии. 2. Модель данных в количественной спектроскопии // Электронные библиотеки. 2011. Т.14. № 2.
4. Ахлестин А.Ю., Лаврентьев Н.А., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З. Вычисленная база знаний для описания информационных ресурсов по молекулярной спектроскопии. 5. Качество экспертных данных // Электронные библиотеки. 2011. Т.14. № 2.
5. J. P. Sattler, T. L. Worchesky, Walter J. Lafferty, Diode laser heterodyne spectroscopy on the ν_1 band of sulfur dioxide // JMS. 1981. V. 88. P. 364-371.
6. G.Steenbeckeliers // Annales de la Societe Scientifique Bruxelles, 1968, V. 82, P. 127.
7. Xinchuan Huang, David W. Schwenke, and Timothy J. Lee, Highly accurate potential energy surface, dipole moment surface, rovibrational energy levels, and infrared line list for $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ up to 8000 cm^{-1} // Journal of Chemical Physics. 2014. V. 140. P. 114311.
8. Jonathan Tennyson, Peter F. Bernath, Linda R. Brown, et al., IUPAC Critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part I. Energy Levels and Transition Wavenumbers for H_2^{17}O and H_2^{18}O // JQSRT. 2009. V. 110. P. 573-596.
9. Lodi L., Tennyson J. Line lists for H_2^{18}O and H_2^{17}O based on empirical line positions and ab initio intensities // JQSRT. 2012. V.113. P.850–858.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ОПУБЛИКОВАННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННЫМ ИЗОТОПОЛОГАМ МОЛЕКУЛЫ СЕРОВОДОРОДА

Воронина С.С., Половцева Е.Р., Фазлиев А.З., Науменко О.В.

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск, Россия

E-mail olga@asd.iao.ru, elena@asd.iao.ru, vss@iao.ru, faz@iao.ru

Ключевые слова : молекула HDS, HD³⁴S, D₂S, D₂³⁴S, информационная система W@DIS, колебательно-вращательные переходы, уровни энергии.

В докладе представлено описание свойств опубликованных данных о параметрах спектральных линий дейтерозамещенных изотопологов молекулы сероводорода. Значения свойств, характеризующих качество данных, вычисляются при проверках по критериям достоверности и оценке доверия по критерию опубликования. Опубликованные колебательно-вращательные переходы и уровни энергии молекул (HDS, HD³⁴S, D₂S, D₂³⁴S) и база знаний размещены в интернет доступной информационной системе (ИС) W@DIS (<http://wadis.saga.iao.ru/>).

1. Введение

Для исследователей, занимающихся изучением атмосферы Венеры и межзвездного пространства, спектральные свойства дейтерозамещенных изотопологов сероводорода представляют значительный интерес, поскольку уже показано наличие молекулы D₂S в межзвездном пространстве. Эти изотопологи изучаются уже около 80 лет, но число публикаций по ним чуть более сорока, а последняя обзорная статья на эту тему появилась в 1973 году. В докладе дан обзор собранных и импортированных в ИС W@DIS спектральных данных по молекулам HDS, HD³⁴S, D₂S, D₂³⁴S и указаны имеющиеся рассогласования между опубликованными значениями вакуумных волновых чисел.

2. Сбор информационных ресурсов, импорт и систематизация данных

На первом этапе был проведен сбор публикаций, содержащих данные о изотопологах сероводорода, построен раздел цифровой библиотеки, содержащий более 50 статей, извлечены и размещены в файлах значения физических величин. В отдельный файл помещались данные из одной публикации, относящиеся к одной молекуле и к решению одной из трех задач спектроскопии (Т1, Т7 – прямая и обратная задача нахождения уровней энергии, соответственно, Т6 – обратная задача нахождения вакуумных волновых чисел [1]). На втором этапе были автоматически сформированы источники информации, содержащие наряду с источником данных описание свойств импортированных данных.

Статистика данных по дейтерозамещенным изотопологам молекулы сероводорода и задачам представлена в Таб. 1, где для каждого изотополога указано количество источников информации и общее число состояний или переходов, извлеченных из публикаций.

Таблица 1. Число источников и импортированных из них данных по дейтерозамещенным изотопологам сероводорода (разбиение по задачам спектроскопии).

Вещество	Спектроскопические задачи		
	T1	T6	T7
D ₂ S	5 / 332	6 / 867	5 / 3401
HDS	5 / 3126	6 / 3197	7 / 6114
D ₂ ³⁴ S	-	1 / 64	2 / 2
HD ³⁴ S	-	2 / 95	1 / 68
Итого	10 / 3458	13 / 4223	15 / 9585

В рассмотренных статьях большинство уровней энергии определены из экспериментальных данных, но имеются и расчетные уровни. В значительной части статей значения экспериментальных вакуумных волновых чисел отсутствуют. В Таб. 2 для четырех изотопологов сероводорода приведена информация о колебательно-вращательных (КВ) переходах и уровнях энергии для различных колебательных полос и состояний.

Таблица 2. Статистика данных по колебательно- вращательным переходам и уровням энергии дейтерозамещенных изотопологов сероводорода в ИС W@DIS.

Молекула	Колебательная полоса для переходов (Количество переходов [библиографическая ссылка])	Число колебательно-вращательных уровней энергии (колебательные состояния)
HDS	000-000 (603 [2], [3], [4],[5]), 001-000 (26 [6]), 110-000 (43 [6]), 021-000 (299 [7]), 022-000 (152 [7]), 101-000 (749 [7]), 102-000 (151 [7]), 120-000 (25 [7]), 121-000 (323 [7]), 210-000 (1 [7]), 111-000 (802 [7]), 300-000 (23 [7])	6253 (000, 001, 002, 003, 010, 011, 012, 013, 020, 021, 022, 030, 100, 101, 102, 110, 111, 120, 200, 210, 300)
D ₂ S	000-000 (549 [8], [3], [9], [10], [5]), 001-000 (143 [11]), 100-000 (175 [11])	3704 (000, 001, 010, 011, 012, 021, 030, 031, 100, 102, 110, 111, 121, 200, 201, 210, 300)
HD ³⁴ S	000-000 (95[5])	68 (110)
D ₂ ³⁴ S	000-000 (65 [5])	2 (010)
Итого	4224	10027

3. Согласование и контроль качества данных

Поскольку в настоящее время число опубликованных работ по дейтерозамещенным изотопологам сероводорода небольшое, то в них практически отсутствуют измерения характеристик переходов и уровней энергии, идентичных по квантовым числам. На рис. 1 проиллюстрировано сравнение «идентичных» вакуумных волновых чисел из двух информационных источников: 1972_CoLuHe_D₂S [10] и 1985_CaFlLeJo_D₂S [5]. Разности

волновых чисел даны в третьем столбце. Из Рис.1 следует, что в работах [5,10] несогласованным переходом является вращательный переход (000 220- 000 211).

1972_CoLuHe_D2S (Left) to (Right) 1985_CaFLeJo_D2S by Wavenumbers on TAbC2v-1 Расчет/Эксперимент

Показать		40		строк от 0		Всего строк 57						> >>		Настройки	
N	Вакуумное волновое число (см ⁻¹) Left	Вакуумное волновое число (см ⁻¹) Right	PQLeft - PQRight [z-a]	v ₁ ^{up} NM	v ₂ ^{up} NM	v ₃ ^{up} NM	j ^{up} NM	k _a ^{up} NM	k _c ^{up} NM	v ₁ ^{low} NM	v ₂ ^{low} NM	v ₃ ^{low} NM	j ^{low} NM	k _a ^{low} NM	k _c ^{low} NM
1	4.1300342	4.2968162	0.166782	0	0	0	2	2	0	0	0	0	2	1	1
2	15.995215	15.995205	0.00001	0	0	0	12	8	4	0	0	0	12	7	5
3	12.59405	12.594055	0.000005	0	0	0	8	6	2	0	0	0	8	5	3
4	17.68375	17.683751	0.000001	0	0	0	9	5	4	0	0	0	9	4	5
5	11.723906	11.723905	0.000001	0	0	0	3	1	2	0	0	0	3	0	3
6	11.567414	11.567415	0.000001	0	0	0	2	0	2	0	0	0	1	1	1
7	18.245605	18.245605	0	0	0	0	6	6	1	0	0	0	6	5	2

Рис.1. Сравнение вакуумных волновых чисел, извлеченных из источников информации 1972_CoLuHe_D2S [10] и 1985_CaFLeJo_D2S [5].

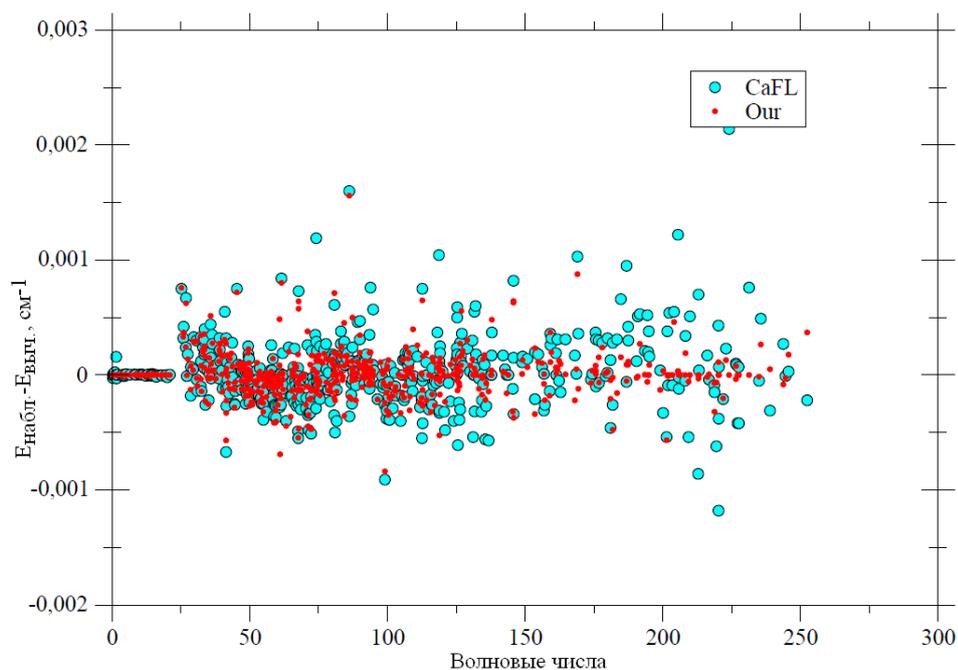


Рис.2. Восстановление центров экспериментальных КВ переходов [5] из уровней энергии (000), полученных в данной работе (красным цветом), и определенных в [5] (голубым цветом).

Для проверки правильности идентификации было проведено независимое моделирование опубликованных экспериментальных уровней энергии молекул HDS и D₂S. Исходя из переходов, занесенных в ИС, с использованием принципа Ридберга-Ритца для молекулы HDS был получен согласованный набор КВ уровней энергии. На Рис. 2 отражено качество

восстановления 568-ми центров высокоточных КВ переходов [5] с уровнями энергии состояния (000), рассчитанными в [5], и определенными в данной работе.

Новые уровни энергии (000) позволяют воспроизвести исходные данные со среднеквадратическим отклонением $2.0\text{E}-04\text{ см}^{-1}$ по сравнению с $2.9\text{E}-04\text{ см}^{-1}$ в [5].

4. Заключение.

В ИС W@DIS импортировано 38 источников информации о четырёх изотопологах молекулы сероводорода. Для каждого из источников вычислены значения свойств, характеризующих качество данных при проверках по критериям достоверности. В дополнение к формализованным критериям проверки и согласования данных, реализованным в ИС, проведена экспертная проверка правильности идентификации КВ переходов и точности полученных в литературе уровней энергии на основании расчетов по методу эффективного гамильтониана и выполнения фундаментального принципа Ридберга-Ритца.

Авторы благодарны РФФИ за финансирование работы (грант 13-07-00411).

5. Литература

1. Быков А.Д., Науменко О.В., Сница Л.Н., Родимова О.Б., Творогов С.Д., Тонков М.В., Фазлиев А.З., Филиппов Н.Н. Информационные аспекты молекулярной спектроскопии. Из-во ИОА СО РАН, 2008. 360 с.
2. R. E. Hillger and M. W. P. Strandberg. Centrifugal Distortion in Asymmetric Molecules. II. HDS. // Phys. Rev. 1951. V. 83. P. 575-581.
3. Burrus C.A. // Private communications. 1970
4. G.Steenbeckeliers // Private Communications. 1973
5. C. Camy-Peyret. J. -M. Flaud. L. Lechuga-Fossat. J. W. C. Johns. The far-infrared spectrum of deuterated hydrogen sulfide: The ground state rotational constants of D_2^{32}S , D_2^{34}S , HD^{32}S , and HD^{34}S // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 109. № 2. P. 300-333.
6. Ulenikov O. N., Tolchenov R. N., Melekhina E. N., Koivusaari M., Alanko S., Anttila R. High Resolution Study of Deuterated Hydrogen Sulfide in the Region $2400\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 170. P. 397-416
7. O.N. Ulenikov, A.-W. Liu, E.S. Bekhtereva, G.A. Onopenko, O.V. Gromova, L. Wan, S.-M. Hu and J.-M. Flaud. Joint ro-vibrational analysis of the HDS high resolution infrared data // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 240. № 1. P.32-44
8. R. E. Miller, G. E. Leroi, and T. M. Hard. Analysis of the Pure Rotational Absorption Spectra of Hydrogen Sulfide and Deuterium Sulfide // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 2. P. 677

9. F. C. De Lucia, J. W. Cederberg. Hyperfine spectra and molecular constants of D_2S . // J. Chem. Phys. 1971. V. 40. №1. P. 52-58
10. R. L. Cook, F. C. De Lucia, and P. Helminger. Millimeter and submillimeter wave rotational spectrum and centrifugal distortion effects of D_2S // J. Mol. Spectrosc. 1972. V. 41. P. 123-136
11. J. Lamouroux. L. Régalia-Jarlot. V.I.G. Tyuterev. X. Thomas. P. Von der Heyden. S.A. Tashkun. Yu. Borkov. Measurements of line intensities and determination of transition moment parameters from experimental data for the ν_1 and ν_3 bands of $D_2^{32}S$ // J. Mol. Spectrosc. 2008. V. 250. I. 2. P. 117-125

ВЫЧИСЛЕННОЕ ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЙ И ПЕРЕХОДОВ В КОЛИЧЕСТВЕННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Воронина С.С., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З.

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск, России

yss@iao.ru, remake@iao.ru, faz@iao.ru

Ключевые слова: состояния и переходы в молекулярной спектроскопии, онтологическое описание

Аннотация. В докладе развито онтологическое описание состояний и переходов в количественной спектроскопии. При таком описании состояние и переход с определенными квантовыми числами, описываются всеми опубликованными значениями физических величин относящимися к шести спектроскопическим задачам. Рассмотрены наборы высказываний, входящих в описание переходов и состояний и дана оценка числа высказываний в описаниях каждого типа. Рассмотрены группы задач для которых эффективно применение предложенного онтологического описания.

1. Введение

Традиционная процедура получения информации о спектральных характеристиках молекул, применяемая исследователями из прикладных по отношению к количественной спектроскопии предметных областей, связана с использованием публикаций, и, в последнее время, с информационными системами, опирающимися на базы данных (см., например, [1]). Для большинства таких исследователей критерием применимости этих данных является правдоподобность получаемых ими результатов. Такое отношение к данным приводит к тому, что вопросы достоверности и доверия к данным остаются на втором плане, т.к. исследователей некоторых предметных областей устраивают даже часть этих данных, связанная с сильными переходами. Прямая оценка доверия экспертным данным для исследователей является трудоемкой задачей в силу того факта, что большинству из них не доступен полный набор опубликованных и согласованных спектральных данных.

Первое системное изучение полного набора опубликованных данных было сделано в цикле работ (см., например, [2]) для молекулы воды с целью получения эталонных уровней энергии, с точностью характерной для измерений, и используемых для получения эталонных волновых чисел и функции потенциальной поверхности. Формальное информационное описание полного набора данных было проведено в диссертации [3] и результатом исследования явилось онтологическое описание информационных ресурсов для шести задач спектроскопии. Позже такое описание было дано для молекулы CO_2 в работах (см., например, [4]). Эти работы позволили получать системные ответы на группы вопросов относящихся к качеству

опубликованных спектральных данных по молекула воды и диоксида углерода и ряда других молекул.

Практика показала, что использование онтологии информационных ресурсов количественной спектроскопии позволяет найти ответы на вопросы о том, какие физические величины находятся в каких публикациях и насколько хорошо качество значений этих величин, но оно не дает ответов на вопросы о конкретных характеристиках состояний и переходов и их согласованности в разных публикациях, и, в частности, в базе данных, входящей в ИС W@DIS. В данной работе рассмотрены структуры индивидов трех типов предназначенные для описания состояний и переходов в количественной спектроскопии.

2. Информационная модель количественной спектроскопии

В данной работе описание предметной области **Quantitative Spectroscopy** основано на использовании упрощенных моделей предметных областей **Molecular Spectroscopy**, **Thermodynamical Conditions**, **Bibliography** и **Mathematical Relations**. Фактологическая часть предметной области **Quantitative Spectroscopy** представлена наборами описаний конкретных переходов и состояний (далее, описание конкретного описания состояния или перехода будем называть индивидом состояния или перехода) типа **Molecule_State_QNS**, **Molecule_Transition_QNT** и **Molecule_LineProfile_QNLP**, соответствующим решениям шести задач о переходах и состояниях изолированных молекул и молекул в газовой фазе. Эти задачи подробно описаны в монографии [6]. Упрощенная структура этих индивидов, позволяющая выделить, как общие для них черты, так и особенности, показана на рис.1 на примере описания, относящегося к молекуле воды. В структуру индивидов входят квантовые числа (QN_NM), характеристики, описывающие тип задачи (например, T7), метод решения задачи и тип источника данных (например, первичный, т.е. источник содержащий решение одной задачи с указанием деталей расчета или измерений), значения физических величин (уровень энергии, волновые числа, коэффициент Эйнштейна и т.д.), публикация из которой извлечены данные и бинарные отношения между идентичными физическими величинами и т.д.. В индивид **Molecule_LineProfile_QNLP** дополнительно входят физические величины, описывающие форму контура спектральной линии и термодинамические условия, соответствующие условиям расчета или измерения.

В индивидах типа **Molecule_LineProfile_QNLP** могут использоваться более 20 типов контуров спектральных линий, но в каждом конкретном индивиде такого типа содержатся факты о физических величинах, относящихся к одному типу контура. Каждый из описанных индивидов содержит полный набор индивидов с именами типа **1978_Toht_T7_Un_Prim_QN{S,T,LP}**. Часть опубликованных значений физических величин не включена в индивиды. В число таких

физических величин входят те, которые относятся к переходам и состояниям, квантовые числа которых не удовлетворяют ограничениям на состояния или правилам отбора, или квантовые числа которых имеют дубликаты в рамках публикации или они не идентифицированы полностью.

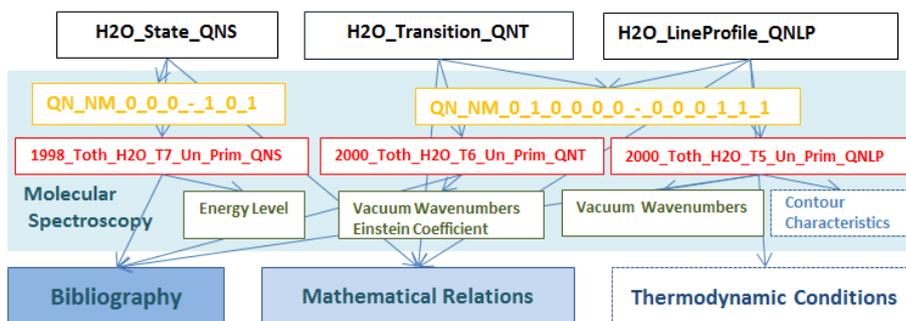


Рис.1. Структура индивидов предметной области **Количественная спектроскопия**

3. Особенности описания состояний и переходов

Квантовые числа состояний и переходов представлены в индивидах в разных видах: индивидуально и в группах (например, для представления нормальных мод в виде колебательных полос и вращательных квантовых чисел состояний и переходов). Физическими величинами, характеризующими состояние, является уровень энергии, а переход – вакуумные волновые числа и коэффициенты Эйнштейна. Спектральные величины с не зависящими от термодинамических условий значениями показаны в явном виде на Рис.1 (**Energy Level, Vacuum Wavenumbers, Einstein Coefficient**), а спектральные величины, которые зависят от термодинамических условий, связаны с индивидом **Contour Characteristics**. В ИС W@DIS используется чуть более десятка контуров, по которым у нас имеются данные измерений. Так, например, для молекулы диоксида углерода наряду с лорентцевским контуром в ИС есть данные по контурам Раутиана, Розенкранца, Гэллатри, Фойгта и т.д.

Каждое описание состояния или перехода состоит из набора высказываний, а высказывание может содержать другие описания (индивиды). В Таб. 1 даны результаты оценки для описаний молекулы воды, приведены формулы, позволяющие оценить число индивидов, характеризующих разные группы свойств, и число высказываний в описаниях состояний и переходов. Например, эти индивиды могут быть описаниями решенной задачи, значениями физических величин, относящимися к состояниям или переходам, квантовых чисел и т.д.

В формулы Таб.1 входят следующие величины: n_1 – число публикаций, содержащих значения физических величин, относящихся к соответствующему индивиду, n_2 – число изданий в которых

опубликованы статьи, материалы конференций, монографии и т.д. и n_3 – число индивидов относящихся к описанию контура Лоренца.

Таблица 1. Оценки числа индивидов и высказываний в описаниях состояний и переходов молекулы воды.

Индивид	Число индивидов	Число высказываний
Molecule_State_QNS	$5+3n_1+n_2$	$13+7n_1+2n_2+x, 0 \leq x \leq 9+7n_1$
Molecule_Transition_QNT	$5+3n_1+n_2+x, 0 \leq x \leq n_1$	$18+11n_1+2n_2+x, 0 \leq x \leq 21+7n_1$
Molecule_LineProfile_QNLP	$5+4n_1+n_2+n_3+x$	$24+10n_1+2n_2+3n_3+x, 0 \leq x \leq 12+7n_1$

Заключение

Доклад посвящен расширению автоматического описания информационных ресурсов в количественной спектроскопии. Расширением является детальное описание состояний и переходов молекул выполненное с помощью языка OWL DL 2. В докладе приведены описания трех основных групп индивидов, характеризующих уровни энергии и переходы в изолированной молекуле и молекулы в газовой фазе. Каждый индивид содержит полный набор значений физических величин, характеризующий состояние или переход, определяемые заданным набором квантовых чисел. Дана количественная оценка числа высказываний при таком описании.

4. Литература

1. L.S. Rothman, I.E. Gordon, Y. Babikov, et al., The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database // JQSRT. 2013. V. 130. P. 4-50.
2. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., et al., IUPAC Critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part I. Energy Levels and Transition Wavenumbers for $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$ // JQSRT. 2009. v.110. no.9-10. p.573-596.
3. Привезенцев А. И., Организация онтологических баз и программное обеспечение для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии // Дисс. соиск. уч. ст. к.т. н., Томск, 2009.
4. Ахлестин А.Ю., Лаврентьев Н.А., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З., Базы знаний для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии. 5. Качество экспертных данных // Электронные библиотеки. 2013. т. 16. № 4.
5. Быков А.Д., Науменко О.Б., Сеница Л.Н., и др., Информационные аспекты молекулярной спектроскопии // Томск, Из-во ИОА СО РАН. 2008. 360 С.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОТНОЙ СТРАТИФИКАЦИИ ПОГЛОЩЕНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ АТМОСФЕРЫ

Б.В. Горячев, С.Б. Могильницкий

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

bvg@tpu.ru, msb@tpu.ru

Ключевые слова: Радиация, атмосфера, дисперсная среда, поглощение, слой.

Рассмотрен перенос излучения в стратифицированной атмосфере. Получены аналитические выражения для расчета коэффициента пропускания, отражательной и поглощательной способности слоистой дисперсной среды. Показано, что величина поглощательной способности сильно зависит от стратификации оптических параметров атмосферы. Установлено, что поглощательная способность атмосферы имеет наименьшую величину при наибольшей концентрации загрязнений в приземном слое атмосферы, причем в этом случае поглощательная способность слабо зависит от распределения поглощения в атмосфере.

Исследование радиационного баланса атмосферы обычно проводится на основе методов теории переноса излучения и численных методов [1]. При проведении исследований используются различные модели атмосферы [2–4]. Точность получаемых результатов зависит от точности используемых приближений и учета всех эффектов, существенно влияющих на результат, например, эффекта пространственной ограниченности дисперсной среды [4–6].

Целью данной работы является решение задачи переноса излучения в аналитическом виде и определение некоторых закономерностей переноса в стратифицированной атмосфере. Аналитическое решение задачи получено с использованием метода многократных отражений [4]. Стратифицированная атмосфера представляется в виде прямоугольного параллелепипеда, разделенного на три плоских слоя при нормальном падении потока излучения на поверхность дисперсной среды. Получены аналитические выражения для определения коэффициента пропускания $A_{123}(\tau, a, \Lambda)$, отражательной способности $B_{123}(\tau, a, \Lambda)$ и поглощательной способности $C_{123}(\tau, a, \Lambda)$ стратифицированной атмосферы.

Введем обозначения: оптические размеры $\tau = \alpha l$ (α – коэффициент ослабления, l – геометрические размеры дисперсной среды) первого слоя параллелепипеда $\tau_{1x_0} \times \tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$ (излучение распространяется по оси x , поперечные оптические размеры одинаковы для всех слоев и равны $\tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$), второго слоя $\tau_{2x_0} \times \tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$; третьего слоя $\tau_{3x_0} \times \tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$; индикатриса рассеяния излучения, характеризуемая степенью вытянутости $a = (\eta + 2\mu) / (\beta + 2\mu)$, η , β , μ – интегральные параметры индикатрисы рассеяния [4, 6]; вероятность выживания кванта в первом слое Λ_1 , во втором – Λ_2 , в третьем – Λ_3 . В данной модели стратифицированной

атмосферы, используемой для расчета радиационных характеристик атмосферы, параметры каждого слоя определяются в результате атмосферных исследований [1–3]. На основе метода многократных отражений получены формулы:

$$A_{123} = \frac{F_1 A_3}{F_5}; \quad B_{123} = B_1 + \frac{F_1^2 B_3^2 + F_4 F_5}{B_3 F_5 F_2}; \quad C_{123} = C_1 + \frac{A_1}{F_2} \left[F_6 + \frac{A_2 (F_2 F_7 + B_3 F_6)}{F_5} \right].$$

Обозначения:

$$F_1 = A_1(\tau, a, \Lambda) A_2(\tau, a, \Lambda); \quad F_2 = 1 - B_1(\tau, a, \Lambda) B_2(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_3 = 1 - B_1(\tau, a, \Lambda) B_3(\tau, a, \Lambda); \quad F_4 = A_1^2(\tau, a, \Lambda) B_2(\tau, a, \Lambda) B_3(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_5 = F_2 F_3 - F_4; \quad F_6 = C_2(\tau, a, \Lambda) + C_1(\tau, a, \Lambda) B_2(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_7 = C_3(\tau, a, \Lambda) + C_1(\tau, a, \Lambda) B_3(\tau, a, \Lambda).$$

Радиационные характеристики каждого из слоев $A_i(\tau, a, \Lambda)$, $B_i(\tau, a, \Lambda)$, $C_i(\tau, a, \Lambda)$, где $i = 1, 2, 3$, определяются способом, определенным в [4].

Рассмотрим некоторые результаты расчетов по данным формулам потоков монохроматического излучения в стратифицированной атмосфере.

В качестве модели слоистой дисперсной среды возьмем трехслойную среду со сферической индикатрисой рассеяния излучения и разной вероятностью выживания кванта по слоям.

Результаты расчетов приведены на рис. 1–2. Поперечные оптические размеры дисперсной среды равны $\tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0} = 10^5$. На рис. 1 представлены зависимости поглощающей способности C_{123} трехслойной дисперсной среды от оптической высоты поглощающего слоя, при различных положениях слоя оптической плотности $\tau_{1x_0} = 1$ и при разных значениях вероятности выживания кванта.

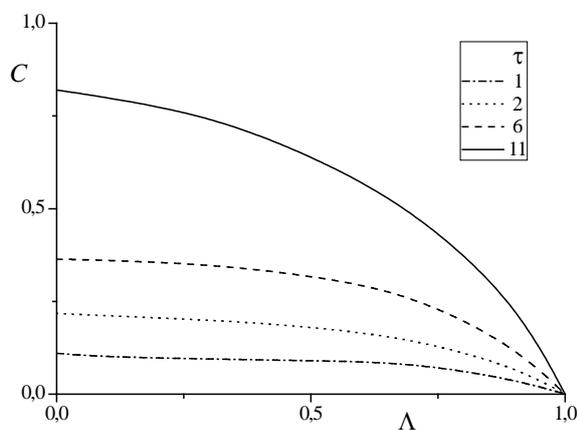


Рис. 1. Зависимость поглотательной способности C_{123} трехслойной дисперсной среды от вероятности выживания кванта поглощающего слоя, степень вытянутости индикатрисы рассеяния излучения $a_1=a_2=a_3=1$: а) оптическая плотность слоев дисперсной среды $\tau_{x_0} = \tau_{1x_0} + \tau_{2x_0} + \tau_{3x_0} = 11$

Рис. 1 иллюстрирует влияние вероятности выживания кванта на поглотательную способность атмосферы. Из полученных данных следует, что зависимость поглотательной способности атмосферы от величины вероятности выживания кванта при различной стратификации атмосферы практически не зависит от Λ при загрязнении нижнего слоя атмосферы (при наличии рассеивающего слоя дисперсной среды над приземным слоем, например, облачности). Подобные зависимости выполняются при разных оптических плотностях атмосферы.

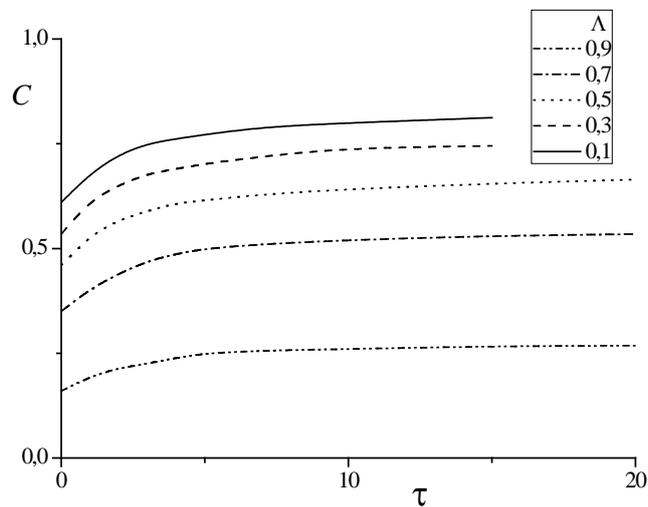


Рис. 2. Зависимость поглотательной способности C_{123} трехслойной дисперсной среды от величины оптической плотности сплошной облачности под верхним поглощающим слоем постоянной оптической плотности $\tau_{1x_0}=1$, степень вытянутости индикатрисы рассеяния излучения $a_1=a_2=a_3=1$

На рис. 2 приведены зависимости поглотательной способности C_{123} трехслойной дисперсной среды от величины оптической плотности сплошной облачности под верхним поглощающим слоем постоянной оптической плотности $\tau_{1x_0}=1$, при сферической индикатрисе рассеяния излучения и разных значениях вероятности выживания кванта. Из полученных данных следует, что влияние сплошной облачности под поглощающим слоем на поглотательную способность атмосферы аналогично влиянию оптической плотности поглощающего слоя, но заметно слабее.

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Получены аналитические выражения для расчета коэффициента пропускания, отражательной и поглощательной способности слоистой дисперсной среды.
2. Показано, что величина поглощательной способности сильно зависит от стратификации оптических параметров атмосферы. Установлено, что поглощательная способность атмосферы имеет наименьшую величину при наибольшей концентрации загрязнений в приземном слое атмосферы, причем в этом случае поглощательная способность слабо зависит от распределения поглощения в атмосфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ленобль Ж.* Перенос радиации в рассеивающих и поглощающих атмосферах. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 264 с.
2. *Kokhanovsky A.A., Budak V.P., Cornet C., et al.* Benchmark results in vector atmospheric radiative transfer // *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111. P. 1931-1946.
3. *Пхалагов Ю.А., Ужегов В.Н., Козлов В.С., Панченко М.В., Терпугова С.А., Яушева Е.П.* Восстановление коэффициентов аэрозольного ослабления оптического излучения на протяженной приземной трассе по данным измерений параметров аэрозоля в локальном объеме // *Оптика атмосферы и океана.* 2013. Т. 26. № 06. С. 478-483.
4. *Горячев Б.В., Могильницкий С.Б.* Некоторые особенности переноса излучения в пространственно ограниченных дисперсных средах // *Известия Томского политехнического университета.* 2000. Т. 303. № 3. С. 91-104.
5. *Горячев Б.В., Могильницкий С.Б.* Влияние отражающей поверхности на радиационный баланс дисперсной среды // *Известия Томского политехнического университета.* 2012. Т. 321. № 2. С. 39-42.
6. *Горячев Б.В., Могильницкий С.Б.* Перенос оптического излучения в слоистой дисперсной среде с отражающей поверхностью // *Известия Томского политехнического университета.* 2013. Т. 322. № 2. С. 78-81.

ВЛИЯНИЕ ПОДСТИЛАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ОТРАЖАТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ СТРАТИФИЦИРОВАННОЙ АТМОСФЕРЫ

Б.В. Горячев, С.Б. Могильницкий

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

bvg@tpu.ru, msb@tpu.ru

Ключевые слова: радиация, баланс, дисперсная среда, слой, отражающая поверхность.

Рассмотрен перенос излучения в трехслойной дисперсной среде с отражающей поверхностью. Получены аналитические выражения для определения величины отражательной способности и коэффициента пропускания дисперсной среды, состоящей из трех плоских слоев, ограниченных отражающей поверхностью. Показано, что стратосферный и приземный слои атмосферы даже при малой величине оптической плотности и ее слабом изменении оказывают существенное влияние на отражательную способность. Установлено, что увеличение степени вытянутости индикатрисы рассеяния излучения в слое облачности приводит к уменьшению отражательной способности всей дисперсной среды и действие этого эффекта аналогично уменьшению оптической плотности облачного слоя атмосферы.

Целью данной работы является решение задачи переноса излучения в аналитическом виде и определение некоторых закономерностей переноса в системе «трехслойная дисперсная среда-отражающая поверхность». Решение получено с использованием метода многократных отражений [1]. Дисперсная среда представляется в виде прямоугольного параллелепипеда, разделенного на три слоя, где отражающей является поверхность на задней грани (по направлению распространения излучения), при нормальном падении потока излучения на поверхность дисперсной среды. Получены аналитические выражения для определения коэффициента пропускания $A_{123}(\tau, a, \Lambda)$ и отражательной способности $B_{123}(\tau, a, \Lambda)$.

Введем обозначения: оптические размеры первого слоя параллелепипеда $\tau_{1x_0} \times \tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$ (излучение распространяется по оси x , поперечные оптические размеры одинаковы для всех слоев и равны $\tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$), второго слоя $\tau_{2x_0} \times \tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$; третьего слоя $\tau_{3x_0} \times \tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$; индикатриса рассеяния излучения, характеризуемая степенью вытянутости $a = (\eta + 2\mu) / (\beta + 2\mu)$, η , β , μ – интегральные параметры индикатрисы рассеяния [1, 2]; вероятность выживания кванта в первом слое Λ_1 , во втором – Λ_2 , в третьем – Λ_3 ; коэффициент отражения поверхности r . В данной модели дисперсной среды, используемой для расчета радиационных характеристик атмосферы, первый слой представляется в виде стратосферного слоя с релеевской индикатрисой рассеяния излучения, второй – слой облачности, индикатрисы рассеяния

излучения которого зависят от типа облаков [3], третий слой – приземный аэрозоль, индикатрисы рассеяния которого также весьма разнообразны [4]. Коэффициент отражения подстилающей поверхности изменяется от 0 до 1.

Рассмотрим некоторые результаты расчетов отражательной способности стратифицированной атмосферы. Результаты расчетов приведены на рис. 1–2. Поперечные оптические размеры дисперсной среды равны $\tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0} = 10^5$. На рис. 1 представлены зависимости отражательной способности B_{123} системы «трехслойная дисперсная среда-отражающая поверхность» от коэффициента отражения подстилающей поверхности, при различных значениях оптической плотности приземного и стратосферного слоев.

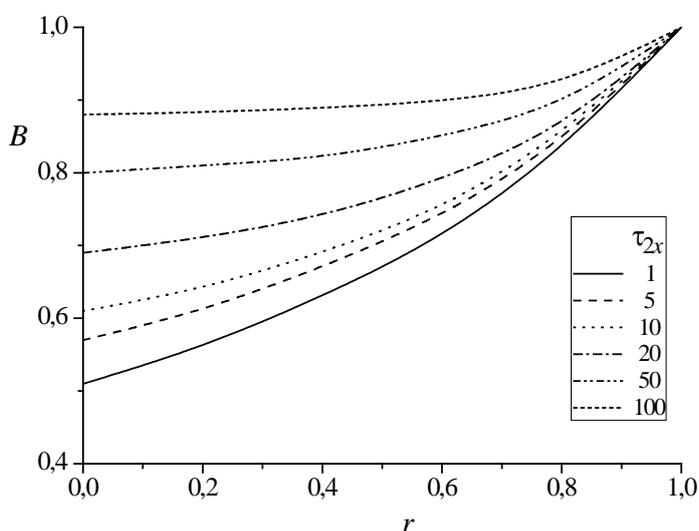


Рис. 1. Зависимость отражательной способности B_{123} системы «трехслойная дисперсная среда-отражающая поверхность» от коэффициента отражения подстилающей поверхности r , вероятность выживания кванта $\Lambda_1=\Lambda_2=\Lambda_3=1$, степень вытянутости индикатрисы рассеяния излучения $a_1=1$; $a_2=15,7$; $a_3=1$. Оптическая плотность приземного и стратосферного слоев $\tau_{1x_0} = \tau_{3x_0} = 1$

Представленные на рис. 1 данные показывают, что величина уходящей радиации сильно зависит от коэффициента отражения подстилающей поверхности при небольшой величине оптической плотности облачного слоя атмосферы. Влияние слоя облачности на отражение солнечной радиации существенно зависит от оптических характеристик стратосферного и приемного слоев атмосферы. Как видно из рис. 1, даже небольшое присутствие аэрозоля приводит к значительному изменению отражательной способности всей атмосферы, причем отражающая поверхность нивелирует этот эффект.

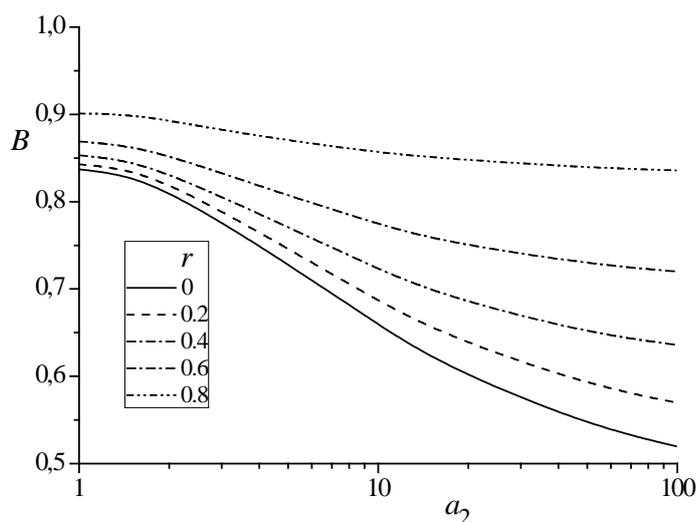


Рис. 2. Зависимость отражательной способности B_{123} системы «трехслойная дисперсная среда-отражающая поверхность» от степени вытянутости индикатрисы рассеяния излучения a_2 , вероятность выживания кванта $\Lambda_1=\Lambda_2=\Lambda_3=1$, оптическая плотность приземного и стратосферного слоев $\tau_{1,x_0}=\tau_{3,x_0}=1$; оптическая плотность среднего слоя $\tau_{2,x_0}=10$

На рис. 2 представлены результаты расчетов величины отражательной способности атмосферы при различных индикатрисах рассеяния излучения облачного слоя и коэффициентах отражения подстилающей поверхности. Значение $a=1$ соответствует сферической или релеевской индикатрисе рассеяния, $a=100$ – резко вытянутой. В данном диапазоне изменения значений степени вытянутости индикатрисы рассеяния излучения наблюдается значительное уменьшение отражательной способности атмосферы с ростом анизотропии индикатрисы рассеяния. Увеличение коэффициента отражения подстилающей поверхности нивелирует этот эффект.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Показано, что стратосферный и приземный слои атмосферы даже при малой величине оптической плотности или ее малом изменении оказывает существенное влияние на отражательную способность системы «трехслойная дисперсная среда-отражающая поверхность» независимо от коэффициента отражения подстилающей поверхности.
2. Установлено, что увеличение степени вытянутости индикатрисы рассеяния излучения в слое облачности приводит к уменьшению отражательной способности всей атмосферы и действие этого эффекта аналогично уменьшению оптической плотности облачного слоя атмосферы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Горячев Б.В., Могильницкий С.Б.* Некоторые особенности переноса излучения в пространственно ограниченных дисперсных средах // Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. № 3. С. 91-104.
2. *Горячев Б.В., Могильницкий С.Б.* Влияние отражающей поверхности на радиационный баланс дисперсной среды // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 2. С. 39-42.
3. *Дейрменджан Д.* Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. М.: Мир, 1971. 168 с.
4. *Панченко М.В., Козлов В.С., Польшкин В.В., Терпугова С.А., Тумаков А.Г., Шмаргунов В.П.* Восстановление оптических характеристик тропосферного аэрозоля Западной Сибири на основе обобщенной эмпирической модели, учитывающей поглощающие и гигроскопические свойства частиц // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25. № 1. С. 46-54.

АНАЛИЗ CW-CRDS СПЕКТРОВ ОЗОНА ВБЛИЗИ ДИССОЦИАЦИИ

Е.Н. Старикова^{1,2}, А. Varbe³, М.-R. De Backer³, Вл.Г. Тютюрев³, D. Mondelain⁴,
А. Campargue⁴, S. Kassi⁴

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск,
Россия

³Universite de Reims, Reims, France

⁴Universite Grenoble, Grenoble, France

Данная работа является продолжением наших систематических исследований молекулы озона в основном электронном состоянии посредством анализа ИК спектров высокого разрешения. CRDS-спектры (A. Campargue et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, V. 10, P. 2925–2946) изотопологов озона $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$ были зарегистрированы в диапазоне 5850–7920 cm^{-1} , наблюдаемые полосы были проанализированы в диапазонах вплоть до 7600 cm^{-1} для $^{16}\text{O}_3$ и до 7300 cm^{-1} для $^{18}\text{O}_3$ соответственно (A. Varbe et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 2013, V. 130, P. 172–190). Здесь мы представляем результаты анализа 7 новых полос молекулы озона, расположенных в энергетическом интервале, близком к энергии диссоциации $D_0 \sim 8480 \text{ cm}^{-1}$ (R. Schinke et al., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2006, V. 57, P. 625–661; F. Holka et al., *J. Phys. Chem., A*, 2010, V. 114, P. 9927–9935). В работе приводится сравнение наблюдаемых и расчетных спектров, примеры смешивания волновых функций, параметры гамильтониана и статистику по квантовым числам для каждой полосы.

ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ HD¹⁶O ДЛЯ РАСЧЕТА ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ТИПА ν_3 и $\nu_1+\nu_3$

Б.А. Воронин¹, С.С. Воронина¹, С.Н. Юрченко²

1- *Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения РАН, 643021 Томск, Россия Томск*

2- *Department of Physics and Astronomy, University College London, London WC1E 6BT, UK*

E-mail: vba@iao.ru, vss@iao.ru, s.yurchenko@ucl.ac.uk

В работе представляется новая спектроскопически определенная поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для изотопической модификации водяного пара HD¹⁶O и расчет списка линий на ее основе для малых значений вращательного квантового числа $J \leq 4$. Данная поверхность построена на основе высокоточной *ab initio* ППЭ (Yurchenko S.N. et al. J. Chem. Phys. 2008. V. 128, N 4. P.044312) и оптимизирована за счет подгонки к экспериментальным уровням энергии колебательных состояний типа ν_3 и $\nu_1+\nu_3$. Для подгонки использованы 740 уровней энергии до 25600 см⁻¹ и $J \leq 8$. Чтобы улучшить экстраполяционные свойства поверхности, подгонка проводилась как к экспериментальным уровням энергии так и к *ab initio* точкам. Она может быть использована для более точного расчета высоколежащих колебательно - вращательных уровней энергии состояний типа ν_3 и $\nu_1+\nu_3$, которые являются ключевыми для селективной колебательной спектроскопии.

Ключевые слова: Поверхность потенциальной энергии, HD¹⁶O, VTT, валентные колебания

Введение

Известно много поверхностей потенциальной энергии для различных изотопологов водяного пара. Достичь экспериментальной точности ~ 0.1 см⁻¹ удалось только Партриджу и Швенке [1, 2]. Авторам [1,2] удалось впервые достичь “экспериментальную” точность по центрам и интенсивностям расчетных спектров молекулы воды. Интересно отметить, что Давид Швенке занимался не водой, а проведением расчетов для 4-ех атомных молекул. Для молекулы воды он провел упрощение своих расчетов и получил великолепный результат.

Первый анализ точности расчета [1,2] по уровням энергии был проведен в работе [3], который показал, что средняя точность для малых значений углового момента $J < 10$ до 15000 см⁻¹ не превышает 0.5 см⁻¹. Максимальные отклонения ~ 5 см⁻¹ были определены только для высоких $J > 14$ для малых Ка. Но не смотря на отмеченные недостатки, точность расчета оказалась даже лучше, чем предполагали авторы и с хорошими экстраполяционными свойствами.

Далее можно отметить работу [4], где потенциал Швенке был еще улучшен. И на основе полученного в [4] поверхности потенциальной энергии ППЭ был сделан расчет спектра H₂¹⁶O - VT2 (Barber, Tennyson) [5], который на сегодняшний день является наиболее полным и содержит более 500.000.000 переходов для VT2 в диапазоне до 30000 см⁻¹

В последнее время идет кропотливая работа по улучшению и оптимизации ППЭ для основной изотопической модификации водяного пара см. например [6,7,8,9] и ссылки в них.

Для изотопической модификации HD¹⁶O существует значительно меньше работ. После работ Швенке [1,2] была опубликована ППЭ HDO_07 [10]. На основе ППЭ HDO_07 был получен наиболее полный и точный на сегодняшний день лайнлист HDO – VTT (Voronin, Tennyson, Tolchenov) [11], содержащий 697.454.528 переходов HD¹⁶O в диапазоне до 25600 см⁻¹.

Продвижение дальше, в ультрафиолетовую область, было затруднено в связи с отсутствием экспериментальных данных. Данные, которые появились в работах по H₂¹⁶O [12, 13,14,15] внушили оптимизм по изотопологу HD¹⁶O. В связи с этим появилась необходимость экстраполяции расчетов и потенциальной функции, что и является темой настоящего исследования для изотополога HD¹⁶O.

Методика подгонки ППЭ. Расчет уровней энергии и переходов.

При подгонке использовался метод, предложенный в работе [16] и подробно описанный в работе [17].

В итоге новая ППЭ HD¹⁶O была построена на основе *ab initio* ППЭ Полянского и др. [1] ППЭ [17] посредством подгонки экспериментальных уровней энергии состояний $n\nu_3$ и $\nu_1 + n\nu_3$. В подгонке учувствовали 740 уровни энергии с $J < 9$ вплоть до 25330 см⁻¹, а именно 424 уровня колебательных состояний типа $n\nu_3$ ($n=0, 1, 2-8$) и 316 уровня колебательных состояний типа $\nu_1 + n\nu_3$ ($n=0, 1, 2-7$). Оптимизированная поверхность HDO_00v3 восстанавливает 740 уровней энергии, к которым она была подогнана. Для того, чтобы улучшить экстраполяционные свойства эмпирического потенциала, предпринимались специальные усилия. Чтобы потенциал при подгонке не принимал нефизические формы, а также для того, чтобы решить проблему нехватки подгоночных данных, мы использовали метод одновременной подгонки к экспериментальным и *ab initio* энергиям, что было описано ранее в работе [18]. Данный метод был необходим, чтобы результирующая поверхность оставалась близкой к исходной *ab initio* поверхности.

На основе полученной ППЭ VTT_v3 были сделаны расчеты уровней энергии для малых $J \leq 4$. Для расчета использовался программный пакет DVR3D [19]. Расчеты проводились на сервере Лаборатории Молекулярной Спектроскопии ИОА СО РАН. На рисунках 1 и 2 приводится сравнение экспериментальных и рассчитанных уровней молекулы HD¹⁶O. По вертикальной оси отложены разность экспериментальных и рассчитанных уровней энергии в см⁻¹, по горизонтальной частота в см⁻¹.

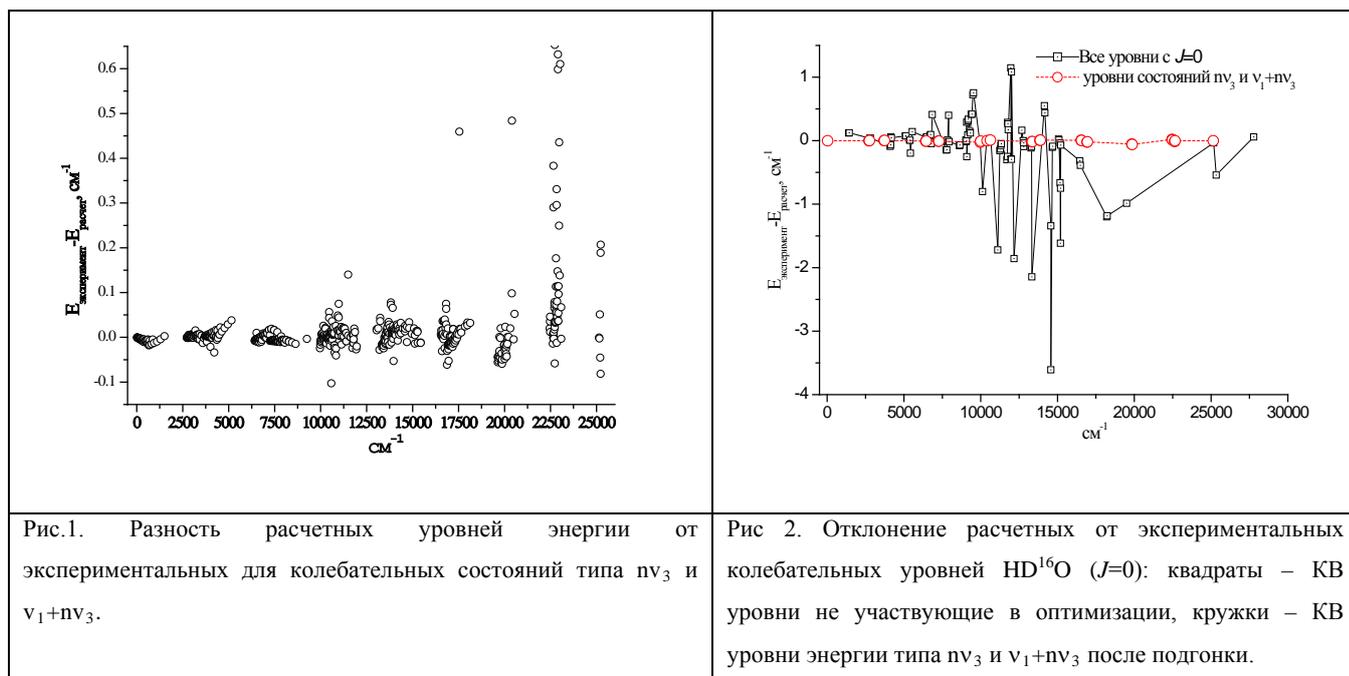


Рис.1. Разность расчетных уровней энергии от экспериментальных для колебательных состояний типа ν_3 и $\nu_1+\nu_3$.

Рис 2. Отклонение расчетных от экспериментальных колебательных уровней HD^{16}O ($J=0$): квадраты – KB уровни не участвующие в оптимизации, кружки – KB уровни энергии типа ν_3 и $\nu_1+\nu_3$ после подгонки.

Сравнение HDO_v3, VTT и эксперимента.

Наиболее точные уровни энергии HD^{16}O получены из обработки экспериментальных спектров в рамках международной группы IUPAC (MARVEL) [21]. Для состояний типа ν_3 и $\nu_1+\nu_3$ были выбраны 353 уровня энергии и добавлены 11 уровней энергии для состояния (008) из работы [12] – всего 364 уровня. Все они были сравнены как с расчетом VTT [11], так и с настоящим расчетом, как $E_{\text{экспер}} - E_{\text{расчет}}$.

Для лучшего сравнения были добавлен расчет VTT+ для $J \leq 4$. Использовался стандартный код DVR3D [19] как и при расчете VTT, но для больших энергий.

Таблица. Статистика по 9 подматрицам рассчитанных уровней энергии.

J	Sym	$E_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	Числ.ур.HDO_v3	$E_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	VTT	$E_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	VTT+
0	0	39896	1500	29665	600	39899	1500
1	1	31891	1500	25665	775	32040	1500
1	0	34900	1000	26476	420	35285	1000
2	1	32095	1500	26165	800	32305	1500
2	0	31792	2200	25773	1160	31964	2200
3	1	30931	2650	25657	1505	31043	2650
3	0	31107	2000	25622	1115	31107	2000
4	1	31032	2600	25622	1456	31149	2600
4	0	30908	3250	25625	1845	31026	3250
Сумм.			18200		9676		18200

Результаты доступны по запросу у авторов.

Ссылки

1. Partridge H., Schwenke D. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. N 11. P. 4618-4639.
2. Schwenke D.W. and Partridge H. Convergence Testing of the Analytic Representation of an Ab Initio Dipole Moment Function for Water: Improved Fitting yields Improved Intensities // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 6592-6597.
3. Воронин Б.А. Анализ экспериментальных спектров и расчетов *ab initio* водяного пара // Изв. вузов. Физика. 1999. № 3. С. 93–100.
4. Polyansky O.L., Császár A.G., Shirin S.V., Zobov N.F., Barletta P. and Tennyson J., Schwenke D.W., Knowles P.J. High-accuracy ab initio rotation-vibration transitions for water // Science, V.299. 2003. (5606). P. 539-542.
5. Barber R. J., Tennyson J., Harris G. J., Tolchenov R. A high accuracy computed water line list, 2006 // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society., V.368, P.1087-1094.
6. Barletta P., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L., Tennyson J., Valeev E.F., Csaszar A.G., CVRQD ab initio adiabatic ground-state potential energy surfaces for the water molecule // J. Chem. Phys., 2006, V.125, P.204307.
7. Shirin S.V., Zobov N.F., Ovsyannikov R.I., Polyansky O.L., Tennyson J. Water line lists close to experimental accuracy using a spectroscopically determined potential energy surface for H₂¹⁶O, H₂¹⁸O and H₂¹⁷O // J. Chem. Phys., 128, 224306 (2008).
8. Бубукина И. И., Зобов Н. Ф., Полянский О. Л., Ширин С.В., Юрченко С.Н. Оптимизированная полуэмпирическая поверхность потенциальной энергии H₂¹⁶O до 26 000 см⁻¹ // Оптика и спектроскопия Т.110, № 2, 2011, С. 186-193.
9. Polyansky O.L., Ovsyannikov R.I., Kyuberis A.A., Lodi L., Tennyson J., Zobov N.F., Calculation of rotation-vibration energy levels of the water molecule with near-experimental accuracy based on an ab initio potential energy surface // J. Phys. Chem. A, V.117, 2013, P.9633–9643.
10. Yurchenko S.N, Voronin B.A, Tolchenov R.N, Doss N, Naumenko O.V, Thiel W and Tennyson J. Potential energy surface of HDO up to 25 000 cm⁻¹ // J. Chem. Phys. 2008. V.128. 044312/1-12 DOI:10.1063/1.2806165 V.128. P.044312/1-12.
11. Voronin B.A., Tennyson J., Tolchenov R.N., Lugovskoy A.A., Yurchenko S.N. A high accuracy computed line list for the HDO molecule // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 2010. V. 402. P.492–496.
12. Theule P., Callegari A., Rizzo T.R., Muentner J.S. Dipole moments of HDO in highly excited vibrational states measured by Stark induced photofragment quantum beat spectroscopy // J. Chem. Phys. V.122, 2005, P.124312.
13. Grechko M., Boyarkin O.V., Rizzo T.R., Maksyutenko P., Zobov N.F., Shirin S.V., Lodi L., Tennyson J., Csaszar A.G., O.L. Polyansky, State-selective spectroscopy of water up to its first dissociation limit // J. Chem. Phys., 2009, V.131, P.221105.
14. Polyansky O.L., Zobov N.F., Mizus I.I., Lodi L., Yurchenko S.N., Tennyson J., Csaszar A.G., Boyarkin O.V., Global spectroscopy of the water monomer, // Phil. Trans. Royal Soc. London A, 2012, V.370, P.2728-2748.
15. Boyarkin O.V., Koshelev M.A., Aseev O., Maksyutenko P., T.R. Rizzo, N.F. Zobov, L. Lodi, J. Tennyson and O.L. Polyansky, Accurate bond dissociation energy of water determined by triple-resonance vibrational spectroscopy and ab initio calculations // Chem. Phys. Letts., 2013. V.568–569, P.14–20.
16. S. N. Yurchenko, M. Carvajal, P. Jensen, F. Herregodts, and T. R. Huet, Potential parameters of PH₃ obtained by simultaneous fitting of ab initio data and experimental vibrational band origins // Chem. Phys. 290, 59 (2003).
17. Yurchenko S.N., Voronin B.A., Tolchenov R.N., Doss N., Naumenko O.V., Thiel W., Tennyson J. Potential energy surface of HDO up to 25000 cm⁻¹ // J. Chem. Phys. 2008. V. 128, N 4. P. 044312.
18. Yurchenko S. N., Carvajal M., Jensen P., Herregodts F., Huet T. R., Potential parameters of PH₃ obtained by simultaneous fitting of ab initio data and experimental vibrational band origins // Chem. Phys. 2003. V.290, Is.1. P.59-67.
19. Tennyson J., Kostin M.A., Barletta P., Harris G.J., Polyansky O.L., Ramanlal J., Zobov N.F. DVR3D: a program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules // Comput. Phys. Commun. 2004. V. 163, N 2. P. 85-116.
20. Lodi L., Tolchenov R.N., Tennyson J., Lynas-Gray A.E., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L., Csaszar A.G., van Stralen J., Visscher L. A high accuracy dipole surface for water // J. Chem. Phys. 2008. V. 128, N 4. P. 044304.
21. Tennyson J. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V.111. I.15. 2010, P.2160-2184.

ОПИСАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В АСИМПТОТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КРЫЛЬЕВ ЛИНИЙ

Т.Е. Климешина, О.Б. Родимова

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

klimeshina@sibmail.com, rod@iao.ru

Ключевые слова: континуальное поглощение, водяной пар, крылья спектральных линий, столкновения молекул, метастабильные димеры

Аннотация

Представлен *line-by-line* расчет коэффициента континуального поглощения с формой контура в крыле линии, отвечающей асимптотической теории крыльев линий, в пределах полос 1600 и 3600 см^{-1} водяного пара. Результаты расчета близки к оценкам поглощения метастабильными димерами, полученным в рамках димерной гипотезы.

Известная дискуссия о природе континуального поглощения водяного пара – димеры или крылья линий мономера – получила новый импульс с появлением обширных экспериментальных данных по поглощению H_2O , полученных с помощью Фурье-спектрометров, см., например, [1]. Детальное сравнение недавних и сравнительно старых измерений с *ab initio* предсказаниями [2] дало свидетельства в пользу преобладающего вклада димеров в само-континуум внутри полос водяного пара. С другой стороны, экспериментальные данные по температурной зависимости континуума в среднем ИК вне полос поглощения находятся в хорошем согласии с теорией крыльев мономера [3-5].

Качественная картина, рисуемая авторами димерной гипотезы относительно вклада бимолекулярных состояний (метастабильных, стабильных и свободных) в полное поглощение основана на статистическом разбиении состояний молекулярных пар в фазовом пространстве и является привлекательной благодаря своей наглядности. Однако следует помнить, что потенциальная энергия в функции распределения автоматически учитывает все возможные парные взаимодействия без обязательного их явного введения [6].

В асимптотической теории крыльев линий при решении полной квантовой задачи взаимодействия излучения с веществом по методу полуклассического представления проводится строгое разделение классического движения центров масс и остальных (квантовых) переменных. [7] с классическим и квантовым потенциалами, управляющими изменениями этих переменных. В функцию распределения входят как классический, так и квантовый потенциалы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому логично считать, что в асимптотической теории крыльев линий автоматически учитываются все парные

взаимодействия, за исключением тех, что отвечают наличию стабильных димеров. Последние должны рассматриваться как отдельные молекулы со своим спектром.

С этой точки зрения представляет интерес расчет континуального коэффициента поглощения по асимптотической теории крыльев линий в пределах полос поглощения. Контур в крыльях линий полосы H_2O , определяющей поглощение в окне 3-5 мкм, был определен в [5]. В работе [9] была численно определена функция χ , характеризующая отклонение от лорентцевского контура при представлении коэффициента поглощения в виде суммы коэффициентов поглощения, обусловленных отдельными спектральными линиями, для трех полос водяного пара, в том числе для полос, определяющих поведение коэффициента поглощения в окнах 3-5 и 2-2.5 мкм. Вид контура для полосы 5 мкм в этих двух случаях показан на рис.1а. Как видно из рис.1б, оба контура приводят к близким результатам при расчете коэффициента континуального поглощения в окне 3-5 мкм.

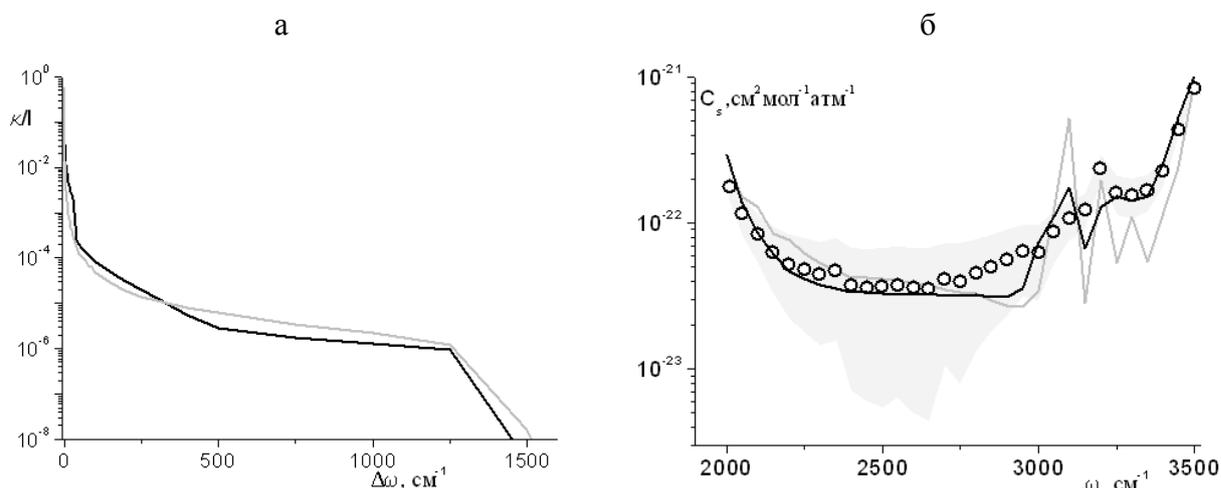


Рис.1. Поглощение H_2O при самоуширении в интервале 3-5 мкм; (а) контур спектральной линии: черная кривая – полученный в [5] с помощью асимптотической теории крыльев линий, серая кривая – $\kappa_{Lor}\chi$ [9], с функцией χ , найденной из эксперимента [8]; (б) точки – эксперимент [8], черная кривая – расчет с контуром [5], серая кривая – расчет с контуром [9], серый цвет определяет неопределенность экспериментальных данных.

В работе [1] приведено континуальное поглощение в пределах двух полос водяного пара в интервалах 1400-1800 и 3500-3900 cm^{-1} , экспериментальное и оцененное с точки зрения димерной гипотезы для связанных и метастабильных димеров. Доля в поглощении связанных димеров считалась с использованием положений и интенсивностей полос димера из ab initio расчетов с аппроксимацией каждой полосы лорентцевским контуром с полушириной 60 cm^{-1} . Доля метастабильных димеров считалась, используя линии мономера из HITRAN-2008 с удвоенной интенсивностью и лорентцевской полушириной 20 cm^{-1} . Эти данные показаны на рис.2 вместе с расчетом с контурами $\kappa_{Lor}\chi$ для полос 1600 и 3600 cm^{-1} с шагом 10 cm^{-1} [9].

Исходя из близости контуров [5] и [9], можно рассматривать результаты расчета с контуром $K_{Lor\chi}$ как характеризующие расчет по асимптотической теории крыльев линий. Видно, что это поглощение близко к поглощению метастабильными димерами.

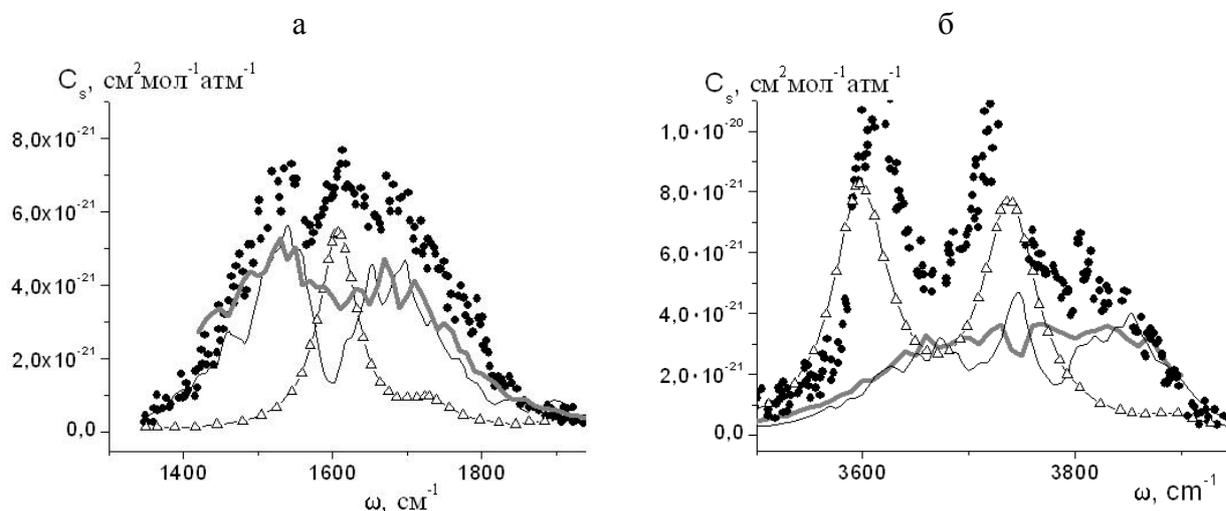


Рис.2. Экспериментальный континуум H_2O при самоуширении ($\Theta = 296$ К) по сравнению с ожидаемыми спектрами связанных и метастабильных димеров и с настоящим расчетом для полосы $1400-1900$ cm^{-1} (а) и для полосы $3600-3900$ cm^{-1} (б). Черные точки – эксперимент, Δ – вклад связанных димеров, черные кривые – вклад метастабильных димеров, серые кривые – расчет с использованием контура $K_{Lor\chi}$.

Результаты расчета можно рассматривать как подтверждение тезиса о том, что асимптотическая теория крыльев линий описывает континуальное поглощение, содержащее поглощение метастабильными димерами плюс поглощение свободными мономерами.

В пользу этого тезиса говорит также оценка доли частиц, движущихся при данной температуре со скоростями, меньшими критической, то есть способных к образованию метастабильных димеров. Эта оценка может быть произведена с помощью классического потенциала, управляющего движением центра масс взаимодействующих молекул в рамках асимптотической теории крыльев линий.

Учитывая факт, что при интерпретации результатов измерений с той или иной точки зрения обычно рассматривают все поглощение обусловленным одним механизмом, к однозначному ответу можно прийти в двух случаях. Первый вариант – поглощение стабильными димерами считается точно, тогда остающееся поглощение объясняется теорией крыльев линий. Второй вариант – знание потенциальной поверхности основного и возбужденных колебательных состояний известно ab initio, асимптотическая теория крыльев линий описывает точно вклад свободных и метастабильных состояний, тогда остающееся поглощение обусловлено стабильными димерами. Очевидно, что оба этих варианта в настоящее

время нереализуемы, так что нужно взаимное совершенствование обоих подходов – крыльевого и димерного, что и может в итоге привести к однозначному ответу.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-05-00382-а.

1. Ptashnik I.V., Shine K.P., Viganin A.A. Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2011. V.112. P.1286-1303.
2. Kjaergaard H., Garden A., Chaban G., Gerber R., Matthews D., Stanton J. Calculation of vibrational transition frequencies and intensities in water dimer: comparison of different vibrational approaches // J. Phys. Chem. A. 2008. V.112. P.4324–4335.
3. Ma Q., Tipping R.H., Leforestier C. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption: 1. Far wings of allowed lines // J. Chem. Phys. 2008. – P. 128.
4. Bogdanova Ju.V., Rodimova O.B. Line shape in far wings and water vapor absorption in a broad temperature interval // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2010. V.111. №15. P. 2298-2307.
5. Klimeshina T.E., Rodimova O.B. Temperature dependence of the water vapor continuum absorption in the 3–5 μm spectral region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2013. V.119. P. 77-83.
6. Hill T.L. Molecular clusters in imperfect gases // J. Chem. Phys. 1955. V.23. № 4. P. 617-622.
7. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
8. Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory experiments // J. Geophys. Res. 2011. V.116. D16305.
9. Климешина Т.Е., Родимова О.Б. Изменение контура линии в крыле от полосы к полосе в случае H_2O и CO_2 // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т.26. №1. С.18-23

ОПИСАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ H_2O В ИНТЕРВАЛЕ 3-5 мкм ПРИ НАРУШЕНИИ ДЛИННОВОЛНОВОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ В КРЫЛЬЯХ ЛИНИЙ

Ю.В.Богданова, Т.Е. Климешина, О.Б. Родимова

Томский Государственный Педагогический Университет,

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

bogdanova.ju@mail.ru, klimeshina@sibmail.com, rod@iao.ru

Ключевые слова: континуальное поглощение, водяной пар, крылья спектральных линий, длинноволновое приближение

Аннотация

В рамках асимптотической теории крыльев линий представлено описание имеющихся в литературе данных по поглощению водяным паром при самоуширении в окне прозрачности 3-5 мкм с помощью диффузионной модели учета нарушения ЛТР в крыльях спектральных линий.

Согласно асимптотической теории крыльев линий [1] в выражение для контура входят два потенциала межмолекулярного взаимодействия – квантовый потенциал, описывающий взаимодействие двух молекул, и классический потенциал, описывающий движение центра масс взаимодействующих молекул. Их параметры находятся из условия совпадения расчетных значений коэффициента поглощения с экспериментальными. Температурная зависимость поглощения определяется в основном температурной зависимостью классического потенциала $V(\Theta)$. Выяснилось, однако, что в случае водяного пара полученный классический потенциал не дает приемлемого поведения второго вириального коэффициента с температурой. Более того, оказалось, что определение параметров потенциала из данных по поглощению неоднозначно. Если использовать в качестве классического потенциал, описывающий температурное поведение второго вириального коэффициента, то при этом не получается хорошего согласия с экспериментом по поглощению в крыльях. В связи с этим возникает подозрение, что в выражении для коэффициента поглощения пропущен существенный для крыльев линий элемент.

В проблеме контура спектральных линий обычно считается, что все события, ведущие к уширению линии, происходят в одном элементарном объеме ΔV . Традиционным является длинноволновое приближение для всех степеней свободы молекул, а именно – размеры ΔV существенно меньше длины световой волны λ . При поглощении крыльями линий длинноволновое приближение может оказаться неприменимым по отношению к центрам масс молекул. Вывод выражения для коэффициента поглощения при отказе от длинноволнового

приближения для центров масс молекул был проведен в [2]. Традиционное выражение для коэффициента поглощения имеет вид:

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \operatorname{Tr} p S(t) \rho^{(0)} p S^{-1}(t), \quad (1)$$

где p - оператор дипольного момента, S - оператор эволюции, соответствующий гамильтониану системы молекул в объеме ΔV . При отказе от длинноволнового приближения для центров масс (1) переходит в выражение

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \operatorname{Tr} p D S(t) \rho S^{-1}(t) p D^{-1} A, \quad (2)$$

содержащее дополнительные операторы

$$D = e^{\frac{i\omega}{c}(\vec{k}_0 \vec{r})}, \quad A = \int_{(\Delta V)} \delta(\vec{r} - \vec{x}) d\vec{x}, \quad (3)$$

\vec{r} - координата центра масс, \vec{k}_0 - волновой вектор поля. Переход от (2) к традиционному варианту (1) обеспечивают приближения

$$D = 1, \quad A = 1, \quad (\omega/c) \left| \left(\vec{k}_0 \vec{r} \right) \right| \ll 1. \quad (4)$$

Нарушение длинноволнового приближения для центров масс означает, что молекулы при своем движении могут покидать элементарный объем. Физической причиной нарушения длинноволнового приближения в обычном газе может быть наличие «длинных» траекторий активных молекул, выходящих за пределы элементарного объема, то есть по величине сравнимых или больше длины волны. Длинные траектории активных молекул могут появиться из-за специфики процесса поглощения крыльями линий.

Поглощение на большой смещенной частоте означает поглощение молекулой нерезонансного кванта. Поглотив во время столкновения нерезонансный квант, молекула окажется в возбужденном состоянии $|nm\rangle$, которое не совпадает с каким либо собственным состоянием ее гамильтониана. Нужен ряд последовательных столкновений (дрейф), который приведет молекулу в некоторое собственное состояние $|m\rangle$, что и завершит начатый поглощением света квантовый переход $n \rightarrow m$. Во время дрейфа молекула не может снова поглотить квант той же частоты, то есть на время дрейфа она как бы выбывает из числа активных молекул в единице объема. За время дрейфа, которое больше, чем среднее время между столкновениями, молекула может переместиться из одного элементарного объема в другой, что и означает появление длинных траекторий.

Для расчета коэффициента поглощения с учетом нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул была предложена упрощенная модель эволюции молекулы при поглощении излучения с большой смещенной частотой, сводящая ее к процессу диффузии и оперирующая временем между столкновениями определенного типа (временем дрейфа) [1,3]. Применение модели приводит к появлению дополнительного множителя K_d в коэффициенте поглощения,

$$\kappa^{(d)} = K_d \kappa^{(0)}, \quad (5)$$

где

$$K_d = \exp\left(D\tau \frac{\omega^2}{c^2}\right), \quad (6)$$

$$\tau = \left[2\pi\nu \int_0^{R/\alpha} R_b \exp(-V(R_b, \Theta)/k\Theta) dR_b \right], \quad (7)$$

D - коэффициент диффузии, ν - средняя относительная скорость, α - параметр, τ - время между столкновениями определенного типа (столкновения определенного типа – это столкновения, при которых происходит поглощение кванта одной и той же частоты). Надо отметить, что из-за приближенности модели коэффициент диффузии не должен, вообще говоря, совпадать с действительным коэффициентом диффузии. Эта величина может в какой-то мере включать в себя специфику процесса.

Классический потенциал $V(\Theta)$ был взят в виде потенциала Леннарда-Джонса. Его параметры $\varepsilon(\Theta)$, $\sigma(\Theta)$ были подобраны так, чтобы описать температурную зависимость второго вириального коэффициента. Таким образом, при подгонке варьировались параметры, относящиеся к квантовому потенциалу межмолекулярного взаимодействия и величина α , определяющая τ - время между столкновениями определенного типа. В работе [3] удалось с помощью принятой модели описать температурную зависимость коэффициента поглощения H_2O в интервале 8-12 мкм, измеренную в [4]. В данной работе мы рассмотрели с помощью той же модели температурную зависимость коэффициента поглощения H_2O в интервале 3-5 мкм, измеренную в [5,6]. Результаты расчета показаны на Рис.1.

Итак, данные по поглощению водяным паром при самоуширении могут быть описаны с помощью одного и того же классического потенциала в окнах 8-12 и 3-5 мкм, устраняя тем самым неоднозначность в выборе классического потенциала ММВ, который в то же время описывает температурную зависимость второго вириального коэффициента.

Таким образом, с помощью одного и того же классического потенциала можно описать данные из совершенно разных областей физики – из спектроскопии (поглощение в крыльях) и из термодинамики (второй вириальный коэффициент).

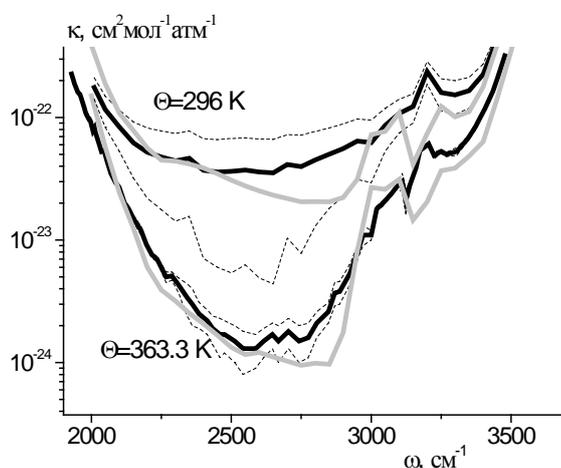


Рис.1 Температурная зависимость коэффициента поглощения H₂O в интервале 3-5 мкм; черные кривые – эксперимент [5,6], пунктир – неопределенность экспериментальных данных, серые кривые – настоящий расчет.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-05-00382-а.

1. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука. 1986. 216 с.
2. Творогов С.Д. Проблема центров масс в задаче о контуре спектральных линий. I. Существование длинных траекторий // Оптика атмосферы и океана 2009. Т.22. №5. С.413-419
3. Bogdanova J.V., Rodimova O.B. Role of diffusion in the violation of the long-wave approximation in line wings // International Journal of Quantum Chemistry 2012. V.112. Is.17. P.2924-2931
4. Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H. Water-vapor continuum absorption in the 800-1250 cm⁻¹ spectral region at temperatures from 311 to 363 K // JQSRT 2008. V.109. Is.12-13. P.2291-2302
5. Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory experiments // J Geophys Res. 2011. V.116. D16305.
6. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 spectral region at temperatures from 311 to 363 K // J Quant Spectrosc Radiat Transfer 2011. V.112. P.1304-1313.

КОНТИНУАЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ CO₂ В ПОЛОСЕ 4.3 мкм

Т.Е. Климешина, О.Б. Родимова

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

klimeshina@sibmail.com, rod@iao.ru

Ключевые слова: континуальное поглощение, углекислый газ, крылья спектральных линий

Аннотация

На примере полосы 4.3 мкм CO₂ исследуются факторы, от которых может зависеть определение континуального поглощения.

Лабораторные исследования континуального поглощения водяного пара в окнах прозрачности, появившиеся в последнее время (см., например, [1,2]), вновь привлекли внимание к определению континуального поглощения. В литературе обсуждалось несколько способов его определения. Один из наиболее распространенных заключается в вычитании из измеренного поглощения локального вклада. Последний оценивается путем расчета лорентцевского поглощения известными спектральными линиями, присутствующими в базах спектральных данных и входящими в некоторый интервал около рассматриваемой частоты.

В известных работах Берча по поглощению водяным паром (см., например, [3]) для определения локального вклада из экспериментального поглощения вычиталось поглощение, вычисленное с лорентцевским контуром, в пределах 1 см^{-1} от рассматриваемой частоты. В работе [4] при рассмотрении поглощения в терагерцовом диапазоне континуальное поглощение оценивалось как разность между экспериментальным и вычисленным поглощением, причем последнее считалось с применением лорентцевского контура и контура Ван Флека-Вайскопфа, обрезанными на разных расстояниях от центров линий. Иными словами, границы интервала около рассматриваемой частоты определялись границами обрезания контура, причем они могли быть различны для разных рассматриваемых частот. Из приведенных примеров видно, что в определении континуального поглощения, как экспериментального, так и теоретического, существовал значительный произвол. Поэтому, в частности, после появления работы [5], положившей начало серии аппроксимаций СКД или МТ_СКД континуального поглощения, их начали использовать повсеместно в радиационных моделях и в спектроскопических расчетах, относящихся к водяному пару, так как это подразумевало, по крайней мере, единство определения.

По определению, принятому в СКД и МТ_СКД аппроксимациях для водяного пара, локальный вклад представляет собой поглощение, рассчитанное с лорентцевским контуром в

пределах 25 см^{-1} от центра линии без некоторой постоянной «подложки», равной значению лорентцевского коэффициента поглощения на расстоянии 25 см^{-1} от центра линии. Подложка фактически учитывает вклад в поглощение далеких крыльев линий. Величина 25 см^{-1} есть приблизительно $1/\tau$, где τ - средняя длительность столкновения, в данном случае равная $\sim 2 \cdot 10^{-13}$ сек.

Для молекулы CO_2 не существует общепринятого определения континуума с конкретным выбором параметра, определяющего границы локального вклада. В данной работе предполагается на примере полосы 4.3 мкм CO_2 исследовать факторы, от которых может зависеть подобное определение континуума.

Полоса 4.3 мкм была выбрана потому, что поглощение CO_2 достаточно подробно изучено экспериментально как в пределах полосы так и в ее высокочастотном крыле, см., например, [6]. Кроме того, для спектральных линий в этом интервале был получен контур отдельной линии на основе асимптотической теории крыльев линий, с помощью которого хорошо воспроизводятся данные измерений как в микроокнах полосы, так и в ее крыле ([7] и ссылки в ней). С одной стороны, с имеющимся контуром можно точно рассчитать континуальное поглощение, приняв конкретное его определение. С другой стороны, усреднив рассчитанные коэффициенты поглощения с подходящей аппаратной функцией, можно получить «экспериментальные» функции пропускания, проделать с ними манипуляции, обычно проводимые для извлечения континуального поглощения [1,2], и сравнив результат с точным континуальным поглощением, сделать выводы об оптимальной процедуре, которую можно будет применять к реальным данным измерений. «Экспериментальный» континуум определяется как

$$\kappa_{con}^{exp}(\omega) = \kappa_{cal}^{exp}(\omega) - \kappa_{loc}^{exp}(\omega), \quad (1)$$

где $\kappa_{cal}^{exp}(\omega) = -\ln(T_{cal}^{exp}(\omega)/L)$, $T_{cal}^{exp}(\omega)$ - функция пропускания, L - длина пути. Величины в (1), подлежащие определению, зависят от вида аппаратной функции и от границ, в которых определяется локальный вклад. Далее для извлечения континуума из получившегося $\kappa_{con}^{exp}(\omega)$ выбираются точки, близкие к минимумам поглощения, и сглаживаются в некотором спектральном интервале около частоты ω .

Согласно описанной процедуре, нужно рассмотреть, как влияют на величину $\kappa_{con}^{exp}(\omega)$ следующие факторы: (1) вид аппаратной функции, (2) граница локального вклада, (3) выбор точек с минимальным поглощением, (4) интервал сглаживания.

На Рис.1 показан измеренный в микроокнах полосы коэффициент поглощения [6] и рассчитанный с контуром [7] на частотах измерения. Пунктирными кривыми показан

«экспериментальный» коэффициент континуального поглощения при разных границах локального вклада. При получении $T_{cal}^{exp}(\omega)$ использовалась треугольная аппаратная функция с шириной 2 см^{-1} , из $\kappa_{con}^{exp}(\omega)$ выбрасывались точки в пределах двух полуширин от центра каждой линии в интервале, и проводилось сглаживание по 5 точкам.

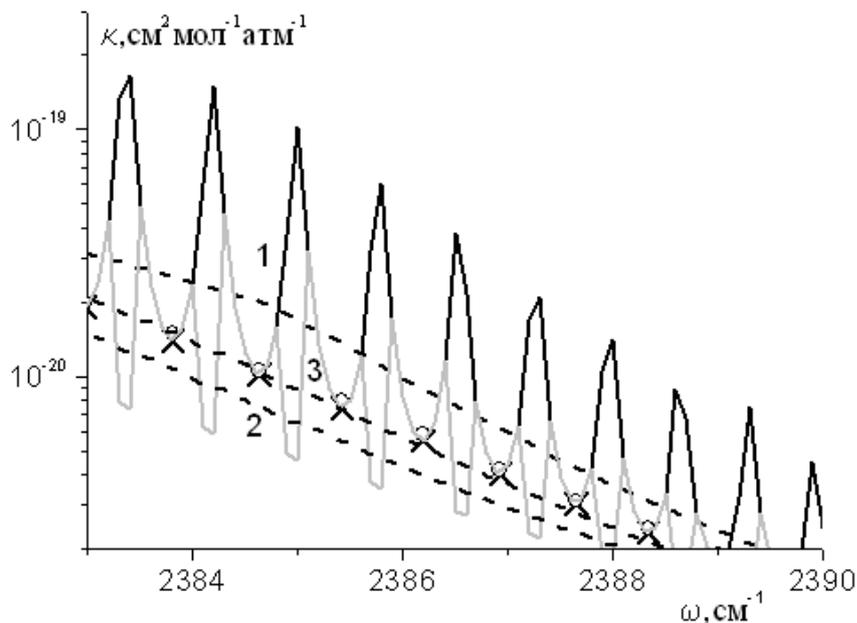


Рис.1 Коэффициент континуального поглощения CO_2 в полосе 4.3 мкм: черная кривая – коэффициент поглощения, посчитанный с контуром [7] с шагом 0.1 см^{-1} , кружки – эксперимент [6] в микроокнах, серая кривая и крестики – континуальный коэффициент поглощения, посчитанный с контуром [7] с шагом 0.1 см^{-1} при $B_{con}=0.1 \text{ см}^{-1}$; пунктирные кривые – «экспериментальный» коэффициент континуального поглощения (см. текст): 1 - $B_{con}=0.1 \text{ см}^{-1}$; 2 - $B_{con}=0.3 \text{ см}^{-1}$; 3 $B_{con}=0.2 \text{ см}^{-1}$.

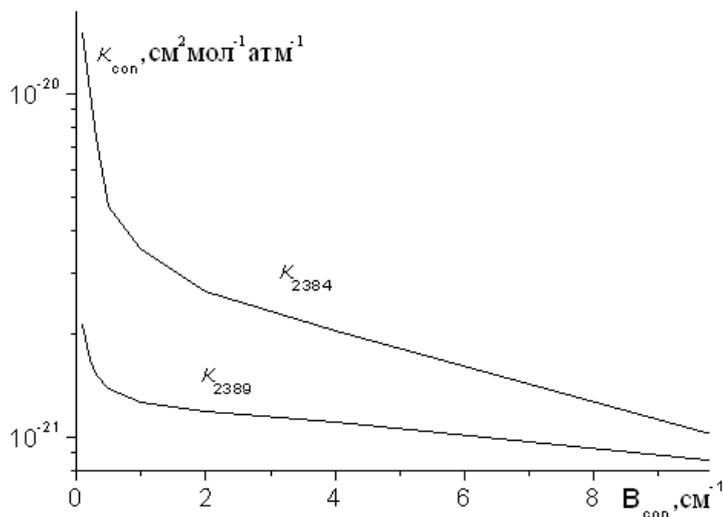


Рис.2. Зависимость коэффициента континуального поглощения от границ, в которых учитывается локальный вклад, для частот 2384 и 2389 см^{-1} .

Рис.2 показывает поведение коэффициентов континуального поглощения в зависимости от границ локального вклада. Форма полученных кривых пока не дает возможности однозначно выбрать эту границу, по крайней мере, при тех значениях остальных параметров, которые использовались в расчете.

Работа поддержана Программой П.10.3, №. 01201354620

1. *Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H.* Water-vapor continuum absorption in the 800-1250 cm^{-1} spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *JQSRT* 2008. V.109. Is.12-13. P.2291-2302
2. *Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G.* Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory experiments // *J Geophys Res.* 2011. V.116. D16305.
3. *Burch D.E., Alt R.L.* Continuum absorption by H_2O in the 700-1200 cm^{-1} and 2400-2800 cm^{-1} windows // Report AFGL-TR-84-0128. 1984. 31 p.
4. *Podobedov V.B., Plusquellic D.F., Siegrist K.E., Fraser G.T., Ma Q., Tipping R.H.* New measurements of the water vapor continuum in the region from 0.3 to 2.7 THz // *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2008. V.109. P.458-467.
5. *Clough SA, Kneizys F.X., Davies R.W.* Line shape and the water vapor continuum // *Atm Res* 1989. V.23. No.3-4. P. 229-241
6. *Cousin C., LeDoucen R., Boulet C., Henry A., Robert D.* Line coupling in the temperature and frequency dependence of absorption in the microwindows of the 4.3- μm CO_2 band // *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1986. V.36. No.6. P.521-538.
7. *Родимова О.Б.* Контур спектральных линий CO_2 при самоуширении от центра до далекого крыла // *Оптика атмосферы и океана* 2002. Т.15. №9. С.768-777.

ПРОГРЕСС В ВЫЧИСЛЕНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
МОЛЕКУЛЫ PH₃ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

А.В. Никитин^{1,3}, М. Рей², Вл.Г. Тютюрев²

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

²Universite de Reims, Reims, France

³Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск,
Россия

Новые поверхности дипольного момента (ПДМ) фосфина были вычислены *ab initio* методом CCSD(T) (CCSD(T)-F12) в 11697 ядерных конфигурациях. Аналитическое представление ПДМ было определено в виде разложения в ряды Тейлора по симметризованным нелинейным координатам до восьмого порядка. Интегральные интенсивности были вычислены для нижних полиад. Необходимость использования рядов высокого порядка была обоснована.

СПИСОК ЛИНИЙ H_2^{16}O НА ОСНОВЕ ВТ2 ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АТМОСФЕР ВЕНЕРЫ И МАРСА

Н.Н.Лаврентьева¹, Б.А.Воронин¹, А.А.Федорова^{2,3}

¹ Институт Оптики Атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН, 634021, Томск, Россия

² Институт Космических Исследований РАН, Москва Россия

³ Московский Физико-Технический Институт, Долгопрудный, Россия

E-mail: vba@iao.ru, lnn@iao.ru, fedorova@iki.rssi.ru

Важным дистанционным методом измерения содержания H_2^{16}O в атмосферах планет является ИК спектроскопия, где в качестве исходной спектроскопической информации используются базы данных HITRAN, GEISA и др., адаптированные для исследования в атмосфере Земли. В отличие от Земли атмосферы Марса и Венеры состоят в основном из углекислого газа, содержание CO_2 (~96%). В настоящей работе представлен лайн-лист H_2^{16}O , основанный на вариационном списке линий ВТ2 (Barber et al. MNRAS 2006). К лайн-листу ВТ2, содержащему информацию о центрах, интенсивностях и квантовой идентификации, добавлены параметры контура линий: самоуширение, уширение углекислым газом и коэффициент температурной зависимости CO_2 для 296К в диапазоне 0.001-30000 cm^{-1} . Из ВТ2 были отобраны переходы с интенсивностью $\leq 1\text{e-}30$, $1\text{e-}32$, $1\text{e-}35$ см/молекулу общим числом 323310, 753529 и 2011072 переходов, соответственно.

Ключевые слова: H_2^{16}O , ВТ2, контур линии, полуширина, температурная зависимость

Коэффициенты уширения линий водяного пара, индуцированные давлением углекислого газа, необходимы для решения различных задач физики атмосферы, астрофизики и лазерной физики. Особенно важны коэффициенты уширения линий водяного пара, индуцированные давлением углекислого газа, для исследования атмосфер Марса и Венеры, которые состоят в основном из CO_2 (95,3% и 96,5% соответственно). Содержание водяного пара незначительно, например, в атмосфере Венеры менее 30 ppm (или млн⁻¹), тем не менее, он является ключевым компонентом в формировании облаков, участвуя в фотохимических реакциях.

Несмотря на большую температуру у поверхности Венеры ~ 700 К, значительный интерес вызывает слой атмосферы выше сернистых облаков от 60 до 80 км, который по многим своим условиям, в частности по температуре, приближен к земным. Исследованию водяного пара в верхней атмосфере Венеры посвящены многочисленные статьи, связанные с обработкой данных, получаемых с Venus Express (например, Fedorova et al. 2008[1]), что также подтверждает актуальность данной работы.

Список линий ВТ2 [2] построен на основе расчетов ядерного движения методом DVR3D [3], полуэмпирической поверхности потенциальной энергии Shirin et al [4] и поверхности дипольного момента Партриджа – Швенке [5]. Список линий ВТ2 содержит все переходы между колебательно – вращательными состояниями воды вплоть до 30000 cm^{-1} (221000

состояний, 5.08×10^8 переходов), значения вращательного квантового числа достигает $J = 50$. Дополнительная информация по списку линий может быть найдена в оригинальной работе [2]. Позднее эти данные были дополнены результатами расчетов коэффициентов уширения и сдвига, а также коэффициентов их температурной зависимости колебательно – вращательных линий молекулы воды, индуцированных давлением азота и кислорода [6]. В данной работе мы представляем список линий ВТ2, дополненный полуширинами линий $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, рассчитанными полуэмпирическим методом.

Использованный для расчетов полуэмпирический метод основан на ударной теории уширения и модифицирован введением дополнительных параметров, определяемых с привлечением эмпирических данных. Параметры модели определяются подгонкой коэффициентов уширения и сдвига к экспериментальным значениям. В расчетах параметров контура линий был использован новый подход, разработанный совместно с коллегами из Университетского колледжа Лондона (University College London) в котором внутримолекулярные эффекты учитываются на основе точных волновых функций и уровней энергии, получаемых из вариационных расчетов. Этот подход учитывает вклады всех каналов рассеяния, индуцируемых столкновениями молекул, и, кроме того, позволяет рассчитывать параметры контура линий воды вплоть до предела диссоциации молекулы.

Для наших расчетов нам необходимы матричные элементы дипольного момента вызываемых столкновениями переходов, которые рассчитываются с использованием поверхности дипольного момента. Лучшей является полученная из *ab initio* расчетов поверхность Партриджа – Швенке. Коэффициенты уширения и сдвига спектральных линий молекулы воды давлением различных атмосферных газов рассчитывались согласно полуэмпирическому методу, подобно подходу Андерсона содержащему процедуру прерывания. Этот метод работает в рамках приближений ударной теории. Общие допущения в этом случае таковы: столкновения – бинарные, продолжительность столкновений меньше, чем время между столкновениями и поступательное движение частиц описывается приближением классических траекторий, интерференция линий не учитывается.

Полуэмпирический метод в сочетании с методом эффективных Гамильтонианов применялись нами ранее для вычислений параметров контура линий и коэффициентов их температурной зависимости для сталкивающихся молекул $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$.

Здесь полуэмпирический метод дополнен использованием точных вариационных волновых функций, полученных из глобальных вариационных расчетов. Их использование не

только позволяет улучшить расчеты параметров контура, но и расширяет область применения метода вплоть до уровня диссоциации молекулы.

Слабое место применяемой в работе методики - использование процедуры прерывания, подобной той, что используется в методе Андерсона. Это приближение применимо для молекул, характеризующихся сильными взаимодействиями, когда радиус наибольшего сближения молекул меньше параметра прерывания, т.е. $r_c < b_0$, где r_c – это радиус наибольшего сближения и b_0 – радиус прерывания. У молекулы азота нет дипольного момента, но есть достаточно большой квадрупольный момент (-1.4×10^{-26} Эрг), так что $r_c > b_0$ для большинства переходов сталкивающейся системы H_2O-N_2 . Влияние короткодействующих сил мало в этом случае и учитывается поправочным фактором.

Для расчетов вкладов различных каналов рассеяния, соответствующих столкновительным переходам, мы использовали вероятности переходов $D^2(ii'|l)$ и $D^2(ff'|l)$, восстановленные из коэффициентов Эйнштейна A в списке линий ВТ2. Было необходимо выбрать коэффициенты Эйнштейна A из 500 миллионов значений, представленных в полном ВТ2 списке. При вычислении параметров уширения и сдвига линий мы учитывали каналы рассеяния, индуцированные столкновениями и допустимые по симметрии. В настоящем подходе их много больше, чем при использовании стандартного гамильтониана Уотсона. Наши расчеты показали, что можно пренебречь вкладами каналов рассеяния с $\omega_{ii'} > 700 \text{ см}^{-1}$ и $K_a - K'_a > 3$.

Общее выражение для полуширины представляется следующим образом:

$$\gamma_{if} = \text{Re} \sum_{\text{int}} \int dvv \int dbb \left(\frac{v}{v_c} \right)^2 f(b, v, D^2(ii'|l_1 l_2), D^2(ff'|l_1 l_2)) \quad (1)$$

Здесь интеграл $\int dv \dots$ есть усреднение по столкновениям и $f(b, \dots)$ – некоторая функция, содержащая величины, связанные с каналом рассеяния $i \rightarrow i'$ $D(b, v, i, i'|l_1 l_2)$, которые зависят только от молекулярных постоянных поглощающей молекулы; b – начальная скорость столкновения, v – прицельное расстояние. Подынтегральное выражение в (1) разлагаем в ряд и получаем:

$$\gamma_{if} = A + \sum D^2(ii'|l_1 l_2) P_{l_1 l_2}(\omega_{ii'}) + \sum D^2(ff'|l_1 l_2) P_{l_1 l_2}(\omega_{iff'}) + \dots \quad (2)$$

$$A = \frac{n}{c} \sum_2 \rho(2) \int_0^\infty v dv b_0^2(v, 2), \quad b_0(v, 2) \text{ – параметр прерывания.}$$

Функции эффективности каналов можно представить в виде:

$$P_{l_1 l_2}(\omega) = P_{l_1 l_2}^{ATC}(\omega) [1 + a_1 \omega + a_2 \omega^2 + \dots], \quad (3)$$

а выражение в квадратных скобках в правой части равенства (3) – в виде J-зависимых выражений, параметры которых подгоняются к экспериментальным значениям полуширин.

Корректирующий фактор в (3) был получен в следующем виде:

$$C_l = \frac{c_1}{c_2 \sqrt{j_f} + 1}, \quad (4)$$

где c_1 , c_2 – подгоночные параметры. Вид корректирующего фактора определяется из анализа вращательной зависимости полуширин линий CO₂.

В случае столкновений H₂O-CO₂ главный вклад в уширение и сдвиг дает взаимодействие между дипольным моментом водяного пара (1.8549 D для основного состояния) и квадрупольным моментом углекислого газа. Кроме того, мы учитываем электростатические взаимодействия более высоких порядков - квадруполь-квадрупольные взаимодействия ($Q_{bb}(H_2O) = -0.13$, $Q_{cc}(H_2O) = -2.50$, $Q_{aa}(H_2O) = 2.63$ DA, где a, в и с представляют собой оси инерции), а также индукционное и дисперсионное взаимодействия. Вклад квадруполь-квадрупольных взаимодействий (который меньше, чем 5 %) учитывался при использовании метода Гамильтониана Уотсона.

К лайн-листу BT2, содержащему информацию о центрах, интенсивностях и квантовой идентификации, добавлены параметры контура линий: самоуширение, уширение углекислым газом и коэффициент температурной зависимости CO₂ для 296K в диапазоне 0.001-30000 см⁻¹. Из BT2 были отобраны переходы с интенсивностью ≤ 1e-30, 1e-32, 1e-35 см/молекулу общим числом 323310, 753529 и 2011072 переходов, соответственно. Данные расчета BT2-CO2 доступны по запросу у авторов.

Литература

1. Fedorova A., Korablev O., Vandaele A.-C., Bertaux J.-L., Belyaev D., Mahieux A., Neefs E., Wilquet W. V., Drummond R., Montmessin F., Villard E., HDO and H₂O vertical distributions and isotopic ratio in the Venus mesosphere by Solar Occultation at Infrared spectrometer on board Venus Express // *J. Geophys. Res.* 2008. V. 113. E00B22, doi:10.1029/2008JE003146. P.1–16.
2. R.J. Barber, J. Tennyson, G.J. Harris and R.N. Tolchenov, *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, V.368, P.1087-1094 (2006).
3. J. Tennyson, M.A. Kostin, P. Barletta, G.J. Harris, J. Ramanlal, O.L. Polyansky and N.F. Zobov, *Compt. Phys. Commun.* 163, 85 (2004)
4. S.V. Shirin, O.L. Polyansky, N.F. Zobov, P. Barletta and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.*, 118, 2124 (2003)
5. H. Partridge and D.W. Schwenke, *J. Chem. Phys.*, 106, 4168 (1997)
6. A. Bykov, N. Lavrent'eva, and L. Sinitsa, *Mol. Phys.*, 102, 1706-1712 (2004)

ИЗМЕРЕНИЯ И РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ УШИРЕНИЯ И СДВИГА ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ ДАВЛЕНИЕМ АРГОНА

Т.М. Петрова¹, А.М. Солодов¹, А.А. Солодов¹, В.И.Стариков², В.М.Дейчули³

¹ Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск, 634021, Россия

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, 634050, Россия, Юргинский технологический институт, г.Юрга, 652055, Россия

³ Томский государственный университет

tanja@iao.ru, solodov@iao.ru, asolodov@iao.ru, vstarikov@yandex.ru

Проведено исследование коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды давлением аргона. Измерения выполнены с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR при комнатной температуре со спектральным разрешением 0.01 см^{-1} . Расчеты коэффициентов уширения γ и сдвига δ проведены полуклассическим методом с использованием потенциала в виде суммы парных потенциалов Леннарда-Джонса. Показана колебательная и вращательная зависимость параметров потенциала.

Ключевые слова: коэффициенты уширения и сдвига, молекула воды, Фурье-спектрометр

В настоящее время имеется всего несколько работ, в которых экспериментально исследованы коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды давлением аргона. Наиболее полно исследования представлены в следующих работах: в [1, 2] осуществлен анализ линий поглощения полосы ν_2 в спектральных интервалах 1170–1440 и 1850–2140 см^{-1} , в [3] определены коэффициенты уширения и сдвига линий полос $3\nu_1+\nu_3$, $2\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ (720-нм спектральная область). Было найдено, что уширение линий поглощения H_2O аргоном значительно меньше, чем азотом.

Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованиям коэффициентов уширения и сдвига в области 7000–9000 см^{-1} .

Измерения спектра поглощения молекулы воды, уширенного давлением аргона, были выполнены в Институте оптики атмосферы СО РАН с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR. Более подробно методика измерений и определения параметров линий поглощения представлена в работах [4, 5]. Спектр поглощения воды регистрировался при комнатной температуре и давлении 10.05 мбар со спектральным разрешением 0.01 см^{-1} и оптической длине 10 м. Давление буферного газа (аргона) варьировалось от 0 до 1 атм. Для аппроксимации линий поглощения использовался Фойгтовский контур. На рисунке 1 представлен обзорный спектр поглощения молекулы воды в одной из исследуемых областей – 8600 – 9000 см^{-1} . Так же в качестве примера на рисунке 2 приведен небольшой фрагмент спектра поглощения для полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band of H_2O около 8742.9 см^{-1} . Этот спектр был зарегистрирован при давлении воды

17.0 мбар и общим давлением смеси H_2O – аргон 921 мбар. На рисунке представлена зависимость полуширины и положения центра для этой же линии поглощения от давления аргона.

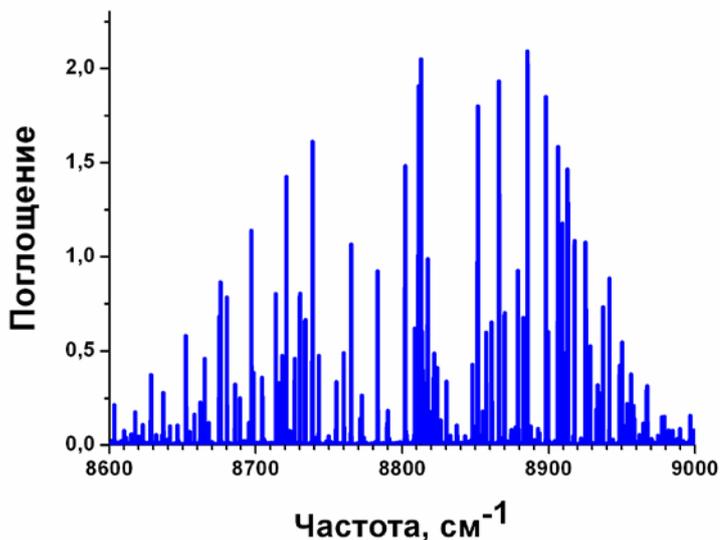


Рисунок 1. Обзорный спектр поглощения молекулы воды в области 8600 –9000 cm^{-1} .

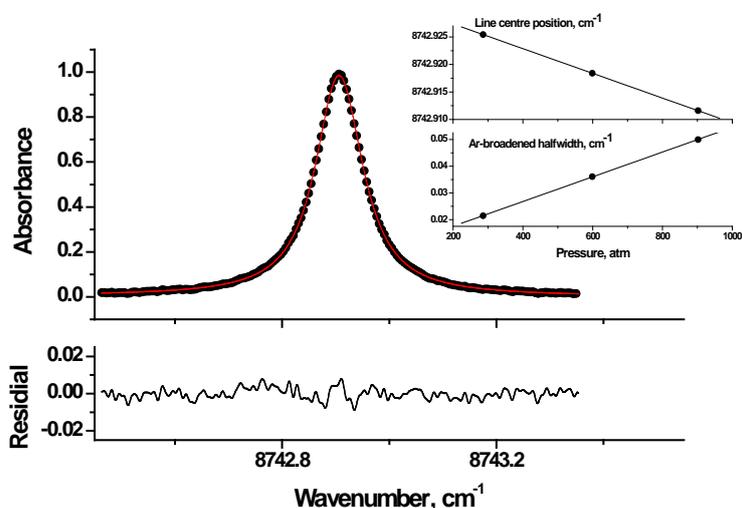


Рисунок 2. Фрагмент Фурье- спектра поглощения H_2O

Расчеты коэффициентов уширения γ и сдвига δ были проведены с помощью полуклассического метода Робера-Бонами [6] с учетом точных траекторий. Подробно применяемый метод расчета и полученные результаты представлены в работе [7]. Одним из главных условий корректного описания параметров уширения спектральных линий является

задача определения параметров межмолекулярного потенциала. При уширении линий поглощения молекулы воды атомами инертных газов, в частности, аргона, межмолекулярный потенциал определяется поляризационными силами и моделировался атом-атомным потенциалом. Данный потенциал формировался как сумма парных модельных потенциалов Леннарда-Джонса. В работе получены параметры потенциала, они определены из условия наилучшего описания экспериментальных данных по коэффициентам уширения и сдвига для всех исследованных колебательных полос. Значения параметров потенциала приводятся в докладе.

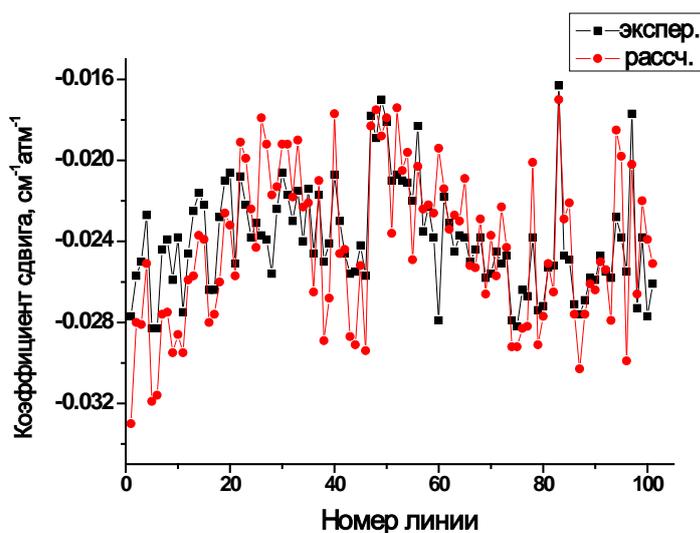


Рисунок 3. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений коэффициентов сдвига центров линий поглощения молекулы воды от давления аргона.

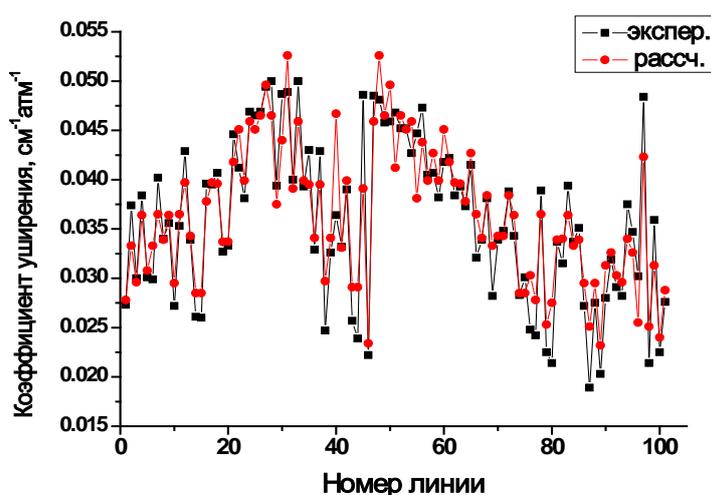


Рисунок 4. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений коэффициентов уширения линий поглощения молекулы воды от давления аргона.

На рисунках 3 и 4 представлено сравнение рассчитанных с использованием определенного в работе межмолекулярного потенциала и экспериментальных значений коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды давлением аргона, по оси ординат отложены значения коэффициентов для линий с одних и тех же вращательных квантовых чисел. Среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений от экспериментальных для коэффициентов уширения составило $0.0031 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$, для коэффициентов сдвига – $0.0025 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке

Литература

1. *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.
2. *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. 1417–1422.
3. *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.
4. *Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I.* Vibrational dependence of an intermolecular potential for H₂O–He system. // *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 129. P. 241–253.
5. *Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N.* Measurements of O₂-broadening and-shifting parameters of water vapor spectral lines in the second hexad region. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111. P.2291–2297.
6. *Robert D., Bonamy J.* Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // *J.Phys.* 1979. V.40. № 10. P. 923–943
7. *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* in press

АНАЛИЗ ФУРЬЕ-СПЕКТРА ДЕЙТЕРИРОВАННОЙ ВОДЫ В ДИАПАЗОНЕ 4900 - 5900 CM^{-1}

И.А.Василенко, О.В. Науменко

Институт оптики атмосферы им. Зюева СО РАН, г. Томск

Irinae84@mail.ru, olganaumenko56@gmail.com

S.-M. Hu

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale,

University of Science and Technology of China, Hefei, China

Ключевые слова: колебательно- вращательные спектры изотопомеров водяного пара, D_2^{16}O , молекула воды

Исследован колебательно - вращательный (КВ) спектр поглощения дейтерированной воды D_2^{16}O , зарегистрированный с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 120HR в Университете науки и технологии Китая (Хефэй) в диапазоне 4900-5900 cm^{-1} [1]. С использованием программы для обработки спектров SpectraPlot [2] сгенерирован список, состоящий из 5900 спектральных линий, в котором точность положений ненасыщенных одиночных линий оценивается на уровне $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, а экспериментальных интенсивностей линий – на уровне 10% и лучше. С помощью вариационного расчета [3] идентифицировано 4000 переходов, принадлежащих молекуле D_2^{16}O , из них 2400 переходов наблюдались впервые. В работе представлены результаты анализа 9 колебательных полос D_2^{16}O , для пяти из которых впервые определены 143 колебательно – вращательных уровня энергии. Полученная информация сравнивается с имеющимися в литературе данными.

Введение

Извлечение информации из спектров поглощения изотопологов водяного пара является важной задачей, поскольку только после корректного анализа КВ спектров можно получить такие важные параметры, как переходы и уровни энергии данных молекул, в том числе и для молекулы D_2^{16}O .

Не смотря на то, что первые работы по спектрам поглощения D_2^{16}O появились уже в 1933 году [4], последняя работа международной группы IUPAC [5] не содержит детального списка линий для диапазона 4100-5900 cm^{-1} . В 2000 году в работе [1] был проведен анализ спектра поглощения в данном диапазоне с помощью эффективного гамильтониана Уотсона, в результате которого было идентифицировано 2670 линий поглощения D_2^{16}O , соответствующих переходам на верхние уровни, принадлежащие первой гексаде взаимодействующих состояний: (021), (120), (200), (101), (002). Анализ идентификации, проведенной в [1] показал, что многие сильные линии, принадлежащие D_2^{16}O , не были интерпретированы. Это могло быть связано с недостаточной предсказательной способностью расчета по методу эффективного

гамильтониана. В настоящее время появились высокоточные вариационные расчеты [3], [6-7], [8], с помощью которых был проведен анализ экспериментального спектра в данной работе.

Условия эксперимента

Спектр поглощения образца $D_2^{16}O$, обогащенного дейтерием на 99,8%, был зарегистрирован при комнатной температуре с помощью Фурье - спектрометра Bruker IFS 120 HR, снабженного многоходовой газовой кюветой, в Университете науки и технологии Китая (Хефэй) с разрешением $0,01 \text{ см}^{-1}$. Регистрация спектров осуществлялась при давлениях 253 и 1540 Па при длине пути 15 и 105 м, соответственно. Вид спектра представлен на рисунке 1. Калибровка центров линий осуществлялась с помощью работы Тоса [9]. Точность восстановления калибровочных линий оценивалась на уровне $2-5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. С помощью программы SpectraPlot был составлен список линий, включающий 5900 линий поглощения.

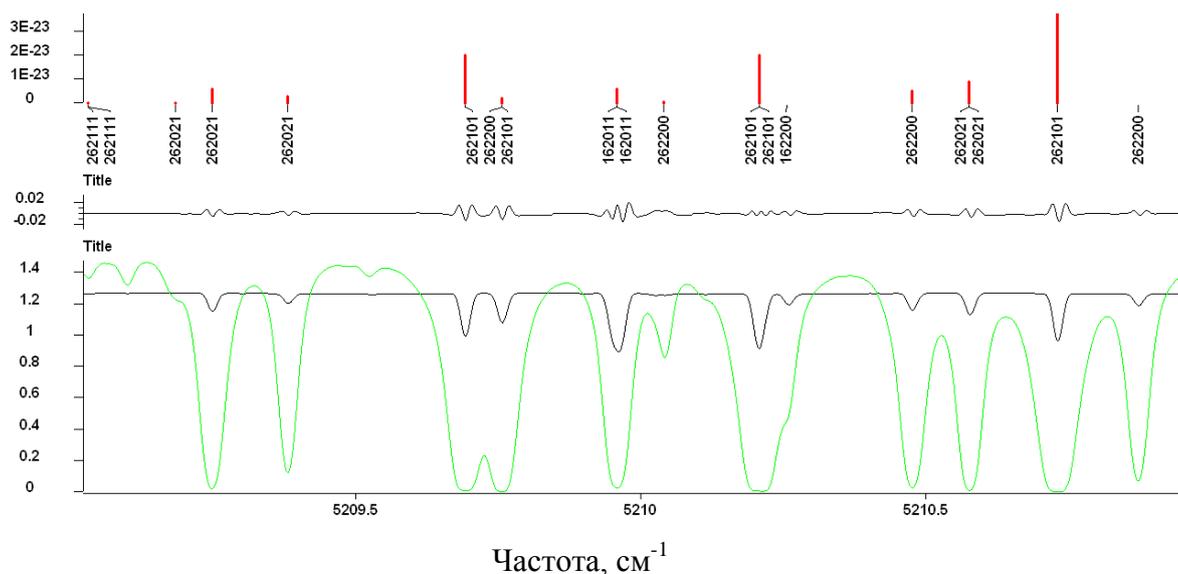


Рисунок 1. Вид спектра $D_2^{16}O$ для 253 (обозначено черным цветом) и 1540 Па (обозначено зеленым цветом): **1** - интенсивность идентифицированной линии, см/молекула; **2** - невязка; **3** - поглощение

Составление списка линий

Используя контур Фойгта и полуширину линии, равную $0,3 \text{ см}^{-2}/\text{атм}$, с помощью программы для обработки спектров SpectraPlot [2] был сгенерирован список, состоящий из 5900 спектральных линий, в котором точность положений ненасыщенных изолированных линий оценивается на уровне $2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, а экспериментальных интенсивностей линий – на уровне 10% и лучше (см. рисунок 2).

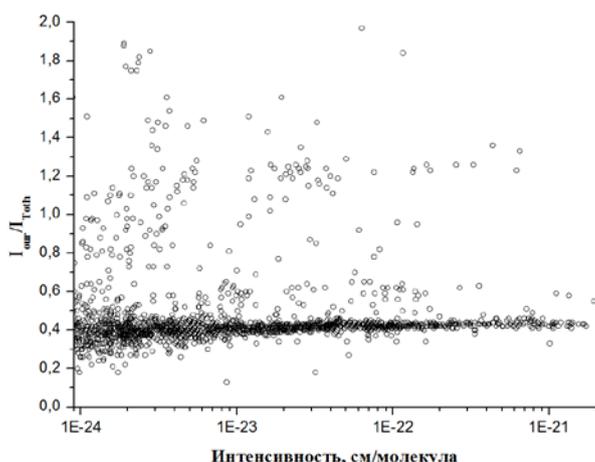


Рисунок 2. Сравнение интенсивностей из данной работы и из работы Тоса [9]

При сравнении центров линий HD¹⁶O из данной работы с центрами линий из работы Тоса [9] было получено среднеквадратичное отклонение (СКО) для 625 линий, равное 0,00225 см⁻¹. Все случаи больших отклонений были проанализированы дополнительно и сделан вывод, что они, в основном, связаны с неточностями в работе Тоса.

Идентификация спектра

Идентификация спектра поглощения дейтерированной воды осуществлялась с помощью вариационных расчетов [3], [6-7], а также с помощью экспертной системы для автоматической идентификации линий [10]. В итоге были идентифицированы 4000 линий, принадлежащих молекуле D₂¹⁶O, 1090 линий - HD¹⁶O, 96 линий - D₂¹⁷O, 48 линий - HD¹⁸O, 510 линий - D₂¹⁸O.

Итоговая информация, полученная в результате анализа спектра, занесена в Таблицу 1.

Таблица 1. Сравнение уровней энергии, полученных в данной работе, с уровнями энергии из работы [1]

	[1]			Наша работа		
	Кол-во уровней энергии	J _{MAX}	K _{A_MAX}	Кол-во уровней энергии	J _{MAX}	K _{A_MAX}
2v ₂ +v ₃	142	18	7	211	19	11
v ₁ +2v ₂	102	14	6	137	17	9
2v ₁	168	16	7	200	19	11
v ₁ +v ₃	211	20	9	237	23	11
2v ₃	75	17	7	205	19	11
v ₁ +v ₂ +v ₃				89	14	7
3v ₂ +v ₃				85	13	8
v ₁ +3v ₂				7	9	5
2v ₂ +v ₂				51	11	6
Итого	698			1222		

Стоит отметить, что по сравнению с работой [1] в данном исследовании определено 524 дополнительных уровня энергии. Однако сравнение с более поздней работой [5] показало, что новых уровней энергии для молекулы D₂¹⁶O в нашем наборе всего 143. Вместе с тем, в [5] КВ

переходы в диапазоне $4900\text{-}5900\text{ см}^{-1}$, в основном, взяты из горячих спектров и, объективно, имеют меньшую точность, чем наши данные.

Заключение

Исследован Фурье - спектр поглощения дейтерированной воды в диапазоне $4900\text{-}5900\text{ см}^{-1}$, осуществлена интерпретация спектра, и определен набор из 1222 КВ уровней энергии. Полученные новые данные по центрам КВ переходов D_2^{16}O дополняют известную в литературе информацию и позволяют существенно уточнить КВ уровни энергии состояний 1-й гексады взаимодействующих состояний.

Литература:

- [1] X.-H. Wang, O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, E. S. Bekhtereva, S.-G. He, S.-M. Hu, H. Lin, Q.-S. Zhu High-resolution study of the first hexad of D_2O // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V.200, P. 25-33.
- [2] Nikitin A.V., Kochanov R.V. Visualization and identification of spectra by the Spectra Plot program// *Atmos. Ocean Opt.* 2011. № 24. P. 931-941.
- [3] <http://spectra.iao.ru>
- [4] R.Mecke Das Rotations schwingungs spektrum des Wasserdampfes. // *I Zeitschrift fur Physik A Hadrons and Nuclei.* 1933. V. 81, N 5-6. P. 313-331.
- [5] Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Vandaele A.C., Zobov N.F., Fazliev A.Z., Denes N., Furtenbacher T., Gordon I.E., Shui-Ming H., Szidarovsky T., Vasilenko I.A. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part IV: Energy levels and transition wavenumbers for D_2^{16}O , D_2^{17}O , and D_2^{18}O // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2014. V.142, P. 93–108.
- [6] H. Partridge and D.W.Schwenke The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V.106, P. 4618-4639.
- [7] W.Schwenke and H.Partridge Convergence testing of the analytic representation of an ab initio dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // *J. Chem. Phys.* 2000. V.113, P.6592-6597.
- [8] Sergei V. Shirin, Nikolay F. Zobov, Oleg L. Polyansky Theoretical line list of D_2^{16}O up to $16,000\text{ cm}^{-1}$ with an accuracy close to experimental // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2008. V.109, P.549–558.
- [9] Robert A. Toth Measurements of HDO between $4719\text{ and }5843\text{ cm}^{-1}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V.186, P.276-292.
- [10] Щербаков А.П., Сеница Л.Н., Науменко О.В., Быков А.Д. «СЛОН» - программа для идентификации колебательно-вращательных спектров молекул. Фонд алгоритмов и программ СО РАН // Свидетельство о регистрации программы. № PR13004 от 21.03.2013. Правообладатель.: ИОА СО РАН

ПОГЛОЩЕНИЕ CO₂ В ОБЛАСТИ 7000см⁻¹
Т.Е. Климешина, Т.М. Петрова, О.Б. Родимова, А.А.Солодов, А.М.Солодов

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

klimeshina@sibmail.com, tanja@iao.ru, rod@iao.ru, asolodov@iao.ru, solodov@iao.ru

Ключевые слова: углекислый газ, самоуширение, крылья полос, контур линии, крылья спектральных линий

Аннотация

Поглощение CO₂ измерено в области 7000 см⁻¹. Представлен расчет коэффициента поглощения согласно асимптотической теории крыльев линий. Результаты измерений позволяют судить о поведении контура линии на расстояниях порядка десятка полуширин от центра. Особенности поведения отклонений от лорентцевского контура могут дать представление о пределах применимости метода расчета с учетом интерференции спектральных линий.

С распространением Фурье-спектрометров высокого разрешения в литературе основное внимание обращалось на создание баз данных спектральных характеристик линий CO₂, рассчитанных на атмосферные применения (см., например, [1]), дополненных программами расчета коэффициентов поглощения с учетом интерференции линий (line-mixing), которые показали свою эффективность в расчетах в пределах полос поглощения. Кроме того, активно развивались исследования коэффициентов поглощения CO₂ при высоких температурах и давлениях, ориентированные на применение в исследованиях радиационного переноса в атмосферах Венеры и Марса [2].

В описании крыльев полос CO₂ основными являются два подхода: объяснение поглощения с помощью интерференции спектральных линий и объяснение поглощения в крыльях полос как обусловленного крыльями сильных линий расположенных рядом полос. В последние годы наиболее часто применяемым является первый подход, который является успешным при описании поглощения в пределах полос. Однако, в [2] отмечено, что в промежутках между полосами поглощения этот подход не обеспечивает необходимой точности. Следует также подчеркнуть, как утверждается в [3], что параметризация поглощения CO₂ в климатических задачах оставляет желать лучшего. Проблемой, в частности, является поглощение далекими крыльями линий в области полосы 15 мкм (300-600 см⁻¹). Даже и в новой параметризации [3] поглощение в крыльях полосы 15 мкм моделируется с помощью данных, экстраполированных из данных по полосе 4.3 мкм, в то время как поглощение в крыльях разных полос может различаться существенно.

В данной работе проведены измерения поглощения CO₂ при самоуширении в области 7000 см⁻¹, где имеется полоса, имеющая кант. Это позволяет предположить, что поглощение вблизи канта обусловлено крыльями сильных линий соответствующей полосы.

Измерения спектра поглощения CO_2 в диапазоне $6988 - 7004 \text{ см}^{-1}$ проводились с помощью измерительного комплекса, состоящего из Фурье-спектрометра IFS-125 HR и двух многоходовых вакуумных кювет с базовыми длинами равными 20 см и 30 метров [4]. Стабильность базовой линии в единицах оптической плотности находилась на уровне ± 0.003 . На рис.1 приведены результаты измерений для нескольких давлений CO_2 .

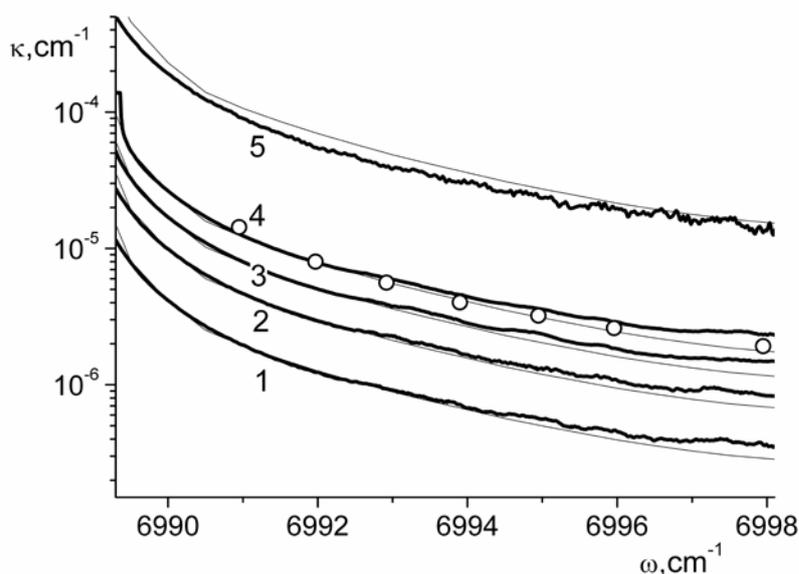


Рис.1 Спектральная зависимость коэффициента поглощения CO_2 при разных давлениях в области 7000 см^{-1} , \circ - экспериментальные данные Берча [5], жирные кривые – настоящие экспериментальные данные, тонкие кривые – расчет; 1 - $P_{\text{CO}_2}=396 \text{ мб}$, 2 - $P_{\text{CO}_2}=612 \text{ мб}$, 3 - $P_{\text{CO}_2}=801 \text{ мб}$, 4 - $P_{\text{CO}_2}=1004 \text{ мб}$, 5 - $P_{\text{CO}_2}=3 \text{ атм}$.

Для расчета поглощения в крыльях полос использовались формулы асимптотической теории крыльев линий [6]. При этом предполагалось, что все поглощение в крыльях полос обусловлено крыльями линий мономеров.

Контур спектральной линии в асимптотической теории крыльев линий содержит две группы параметров, относящихся к потенциалу межмолекулярного взаимодействия (ММВ): параметры классического потенциала ММВ, регулирующего движение центров масс молекул, и параметры, относящиеся к квантовому потенциалу взаимодействия, а именно – аппроксимирующие разность энергий взаимодействия состояний, связанных квантовым переходом. Разность энергий взаимодействия двух молекул зависит от расстояния между центрами масс молекул и, вообще говоря, различна для молекул, находящихся в разных колебательных состояниях. Для определенных интервалов расстояний ее можно аппроксимировать одночленом с обратной зависимостью от расстояния

$$|\omega - \omega_j| = (C_{a_j} / r_{a_j})^{a_j}. \quad (1)$$

Посредством соотношения (1) с интервалами расстояний в разности энергий оказываются связанными определенные интервалы смещенных частот в крыле контура линии. Контур отдельной линии в расчете принимается составным, причем отдельные его части, соответствующие определенным одночленам, переходят одна в другую, когда последующая часть становится больше предыдущей. Классический потенциал ММВ берется в виде потенциала Леннарда-Джонса. Параметры потенциалов межмолекулярного взаимодействия, классического и квантового, находятся из подгонки рассчитанных значений коэффициента поглощения к экспериментальным. На рис.2 показан контур отдельной линии, полученный в данной работе, а на рис.1 приведены результаты расчета коэффициентов поглощения в сравнении с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе.

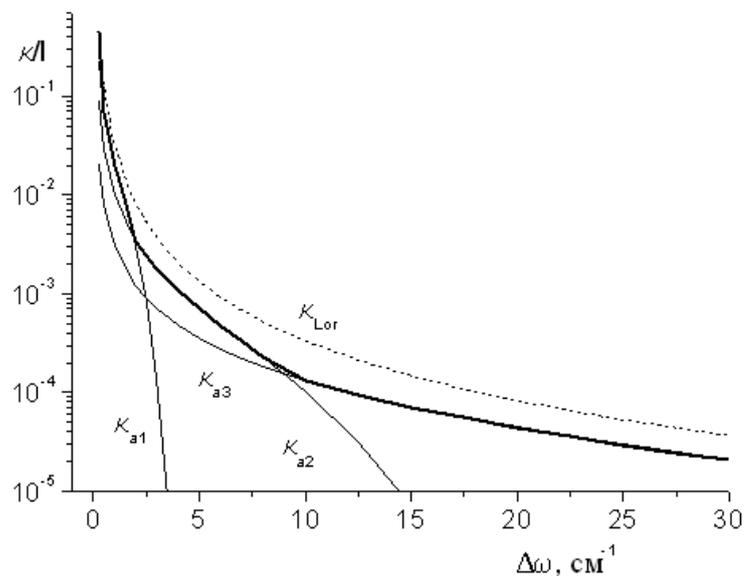


Рис.2 Контур отдельной линии, описывающий поглощение CO_2 в области 7000 cm^{-1} . Жирная черная кривая – составной контур, полученный в данной работе, тонкие кривые – его части, отвечающие разным одночленам, пунктир – лорентцевский контур. $\Delta\omega = |\omega - \omega_0|$, I – интенсивность линии.

Интервалы смещенных частот, в которых возможно «восстановление» формы контура, определяются интервалом изменения измеренных коэффициентов поглощения. Так, в наших измерениях удалось подойти ближе к центру линии, чем в более ранних измерениях [5], примерно до десятка полуширин.

Следует отметить особенность поведения полученного контура на малых расстояниях от центра линии. Как известно, в работе [5] были численно определены функции χ , характеризующие отклонение от лорентцевского контура при представлении коэффициента поглощения в виде суммы коэффициентов поглощения, обусловленных отдельными

спектральными линиями. Мы определили функции χ для полосы 1.4 мкм CO₂ с использованием базы данных HITRAN 2004. Как и в работе [5] оказалось, что при малых смещенных частотах в функции χ появляется область с минимумом, который является существенным при определении коэффициента поглощения. Появление минимума на близких к центру смещенных частотах может быть следствием интерференции. В принципе, возможно, что положение и величина этого минимума может служить мерой вклада интерференции в поглощение вблизи центра линии. Этот вопрос, однако, требует дальнейшего исследования.

Работа поддержана Программой ФИ СО РАН, проектом П.10.3.8.

Литература

1. *Stefani S., Piccioni G., Snels M., Grassi D., Adriani A.* Experimental CO₂ absorption coefficients at high pressure and high temperature // *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2013. V.117. P. 21-28
2. *Tran H., Boulet C., Stefani S., Snels M., Piccioni G.* Measurements and modelling of high pressure pure CO₂ spectra from 750 to 8500 cm⁻¹. I—central and wing regions of the allowed vibrational bands // *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2011. V.112. No.6. P.925-936
3. *Wordsworth R, Forget F, Eymet V.* Infrared collision induced and far line absorption in dense CO₂ atmospheres // *Icarus* 2010. V.210. P.992–997
4. *Пономарев Ю.Н., Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А., Сулакишин С.А.* Фурье-спектрометр с 30-метровой многоходовой кюветой для исследования слабых спектров поглощения атмосферных газов // *Оптика атмосферы и океана*. 2011. Т. 24. №8. С. 726 – 728.
5. *Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E.* Absorption of infrared radiant energy by CO₂ and H₂O. IV. Shapes of collision -broadened CO₂ lines // *J.Opt.Soc Am.* 1969. No.3. P.267-280
6. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука. 1986. 216 с.

ФУРЬЕ-СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ H_2^{16}O В ОБЛАСТИ 15500 – 16000 CM^{-1} .

Л.Н. Сеница, В.И. Сердюков, С.С. Васильченко, А.Д. Быков, А.П. Щербаков,

Е.Р. Половцева, К.В. Калинин.

ИОА СО РАН, г. Томск

sln@asd.iao.ru, serd49@mail.ru, vss544@gmail.com, byk@asd.iao.ru, molnija2@inbox.ru, kw-kalinin@mail.ru, elena@asd.iao.ru

Ключевые слова: фурье-спектр поглощения, центры спектральных линий, интенсивности.

Проведены измерения и анализ колебательно-вращательного спектра H_2^{16}O в диапазоне 15500–16000 cm^{-1} , зарегистрированного на Фурье-спектрометре с разрешением 0,05 cm^{-1} при давлении 27 мбар, температуре $24 \pm 1^\circ \text{C}$ и длине оптического пути 34,8 м. Отношение сигнал/шум составило около 10000 для линий с интенсивностью порядка 10^{-26} см/мол. Подгонкой по методу наименьших квадратов определены центры, интенсивности и полуширины линий. Полученные результаты сравниваются с расчетными данными IUPAC [1] и экспериментальной работой [2].

Введение

Исследования спектров водяного пара в широком спектральном диапазоне (от микроволнового до видимого) представляют интерес для многих областей науки: атмосферной химии, дистанционного зондирования и других, где требуется высокоточная спектральная информация. Исследования спектров поглощения водяного пара в видимом диапазоне проводились ранее в работах [2],[3] (см. также ссылки в [2]). Несмотря на то, что параметры спектральных линий для молекулы H_2^{16}O в диапазоне 15500–16000 cm^{-1} размещены в таких банках спектральных данных, как HITRAN и GEISA, необходимо получить более точные значения центров и интенсивностей линий, особенно для слабых переходов, не включённых в эти банки. В данной работе приводятся результаты измерений с высокой чувствительностью спектров поглощения водяного пара в области около 0,625 мкм.

Описание эксперимента

Экспериментальный спектр поглощения H_2^{16}O в диапазоне 15500–16000 cm^{-1} был зарегистрирован на Фурье-спектрометре с разрешением 0,03 cm^{-1} при давлении 27 мбар, и длине оптического пути 34,8 м. Измерения проводились в термостабилизированном помещении, при постоянной температуре $24 \pm 1^\circ \text{C}$. Малая длина кюветы способствует поддержанию стабильной температуры на протяжении всего оптического пути. В качестве источника излучения

использовался светодиод Gree XPERED, что позволило получить отношение сигнал/шум $S/N=10000$ для линий с интенсивностью порядка 10^{-26} см/мол. Для получения высокого отношения сигнал/шум спектр получался усреднением по 17136 сканов.

Результаты и обсуждения

В результате анализа высокоточного экспериментального спектра были получены наборы параметров спектральных линий. На рис. 1 показан экспериментальный спектр пропускания $H_2^{16}O$ в исследуемом диапазоне.

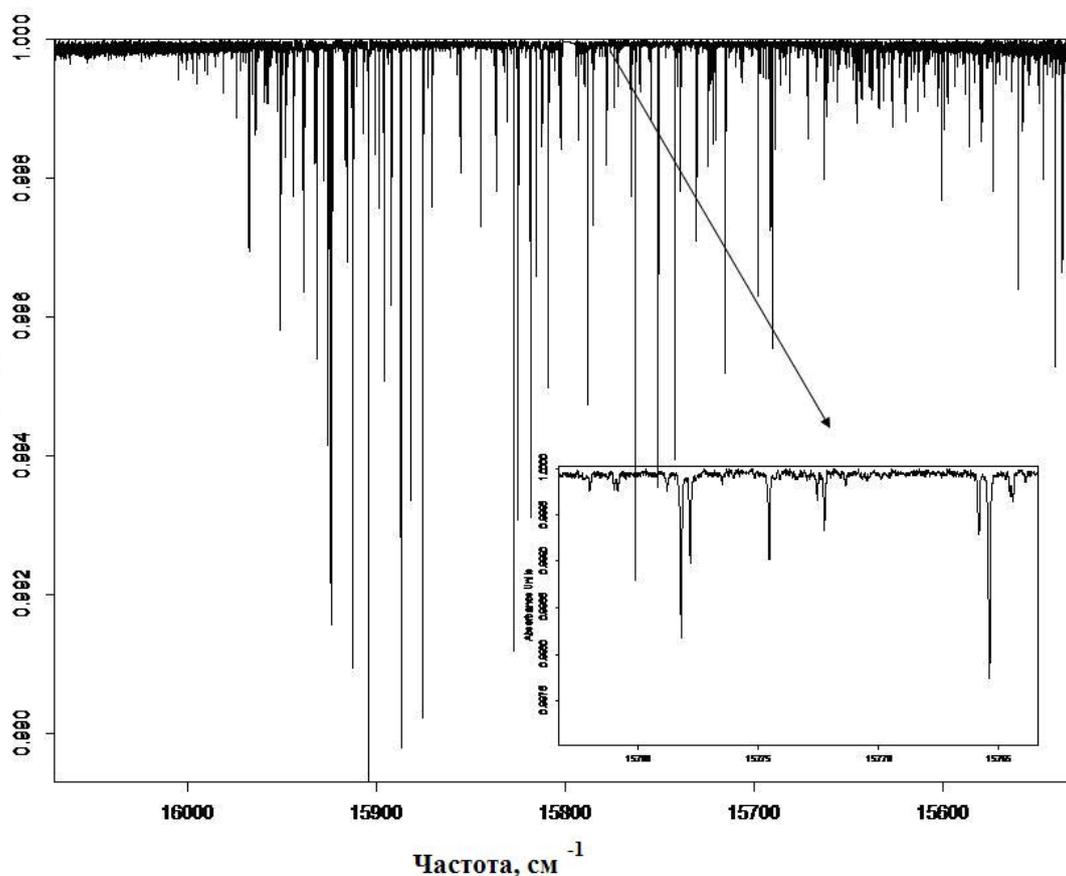


Рис.1. Экспериментальный спектр пропускания $H_2^{16}O$ (в относительных единицах) в диапазоне $15500-16000\text{ cm}^{-1}$.

Для калибровки полученных спектральных данных применялись расчётные центры линий из работы [1]. Фактически, данные IUPAC использовались как вторичные стандарты частоты. При анализе интенсивностей в качестве исходных данных были взяты вариационные интенсивности из работы [4].

Поиск линий осуществлялся автоматически с помощью программного пакета Wxspе, использующего метод распознавания образов [5]. Данный пакет позволяет не только найти пики линий, но и произвести их подгонку методом наименьших квадратов к модельным контурам (в данном случае использовался контур Фойгта). Для каждого параметра контура – центра, полуширины и интенсивности – определялись доверительные интервалы. При подгонке учитывалась аппаратная функция треугольного вида с шириной $0,03 \text{ см}^{-1}$. В результате анализа спектра в рассматриваемом диапазоне было найдено 434 линии с интенсивностями от $3 \cdot 10^{-27} \text{ см/молекула}$ до $5.03 \cdot 10^{-25} \text{ см/молекула}$. Полученные центры и интенсивности линий сравнивались с экспериментальными данными [2] и расчетными данными IUPAC [1]. В работе [2] регистрация спектров осуществлялась при помощи Фурье-спектрометра с высоким разрешением ($0,03\text{--}0,06 \text{ см}^{-1}$) при температуре $292 \pm 3 \text{ К}$, давлении $6 - 18 \text{ ГПа}$, длине оптического пути 600 м и отношении сигнал/шум не хуже 2500. В Таблице. 1 приведено сравнение центров и интенсивностей самых сильных линий ($> 9 \cdot 10^{-26}$), полученных в нашей работе, с данными из работ [1] и [2].

Таблица. 1. Центры и интенсивности сильных линий ($> 9 \cdot 10^{-26}$) полученных в нашей работе, а также в работах [1] и [2].

Центры линий, см^{-1} Наша работа	Интенсивности, см/молекула Наша работа	Центры линий, см^{-1} [1]	Интенсивности, см/молекула [1]	Центры линий, см^{-1} [2]	Интенсивности, см/молекула [2]
15536.7869	1.47e-025	15536.7878	1.56E-25	15536.7885	1.57E-25
15540.6584	2.01e-025	15540.6624	2.19E-25	15540.6617	2.19E-25
15560.0941	1.48e-025	15560.0975	1.64E-25	15560.0968	1.63E-25
*15579.3640	9.87e-026	15579.3492 15579.3864	3.59E-26 2.98E-26	15579.3631 15579.3631	4.83E-26 4.18E-26
*15690.4187	1.21e-025	15690.4216	1.38E-25 0.16E-25	15690.4203	1.66E-25 4.73E-26
15691.1692	1.21e-025	15691.1685	1.14E-25	15691.1706	1.23E-25
15698.0775	1.64e-025	15698.0789	1.62E-25	15698.0797	1.75E-25
15715.8739	2.44e-025	15715.8757	2.16E-25	15715.8763	2.38E-25
15730.5596	1.29e-025	15730.5606	1.24E-25	15730.5613	1.32E-25
15739.7722	9.95e-026	15739.77253	1.03E-25	15739.7749	1.11E-25
15741.9222	2.75e-025	15741.9226	2.67E-25	15741.9236	2.95E-25
15750.3832	1.49e-025	15750.3832	1.46E-25	15750.3847	1.61E-25

15751.1145	2.86e-025	15751.1159	2.84E-25	15751.1161	3.13E-25
15762.5568	3.50E-25	15762.5585	3.50E-25	15762.5583	3.91E-25
15765.3944	1.05e-025	15765.3944	1.01E-25	15765.3957	1.11E-25
15785.3835	1.18e-025	15785.3841	1.12E-25	15785.3843	1.29E-25
15788.2767	2.45e-025	15788.2774	2.39E-25	15788.2781	2.66E-25
*15808.6367	1.76e-025	15808.6208	0.90E-25	15808.6294	1.28E-25
15808.7693	1.44e-025	15808.7695	1.36E-25	15808.7702	1.26E-25
15808.9705	2.29e-025	15808.9710	2.17E-25	15808.9713	2.37E-25
15815.0938	1.56e-025	15815.0925	1.34E-25	15815.0946	1.49E-25
15818.5537	2.80e-025	15818.5542	2.86E-25	15818.5549	3.15E-25
*15818.7664	1.03e-025	15818.7665	1.21E-25	15818.7669	1.35E-25
15819.0277	9.27e-026	15819.03152	9.71E-26	15819.0295	1.06E-25
15824.8474	1.34e-025	15824.8475	1.31E-25	15824.8476	1.5E-25
15825.4021	3.06e-025	15825.4021	3.02E-25	15825.4031	3.36E-25
15827.6375	4.00e-025	15827.6379	3.89E-25	15827.6387	4.35E-25
15836.2644	1.02e-025	15836.2645	0.97E-25	15836.2648	1.09E-25
15844.9843	1.23e-025	15844.9854	1.21E-25	15844.9853	1.36E-25
15870.5374	1.09e-025	15870.5358	1.06E-25	15870.5369	1.19E-25
15875.5263	4.36e-025	15875.5258	4.28E-25	15875.5266	4.79E-25
15882.1108	2.93e-025	15882.1100	2.90E-25	15882.1108	3.25E-25
15887.2653	4.67e-025	15887.2645	4.64E-25	15887.2653	5.14E-25
15891.7374	1.75e-025	15891.7345	1.69E-25	15891.7372	1.88E-25
15896.0216	2.28e-025	15896.0212	2.18E-25	15896.0216	2.46E-25
15899.0464	1.21e-025	15899.0462	1.05E-25	15899.0485	1.13E-25
15904.4626	5.03e-025	15904.4619	4.97E-25	15904.4628	5.49E-25
15904.6216	1.50e-025	15904.6226	1.30E-25	15904.6234	1.44E-25
15912.8372	4.12e-025	15912.8356	4.08E-25	15912.8369	4.41E-25
15915.0585	1.43e-025	15915.0567	1.41E-25	15915.0578	1.52E-25
15923.3815	1.05e-025	15923.3823	1.04E-25	15923.3837	9.67E-26
15923.9929	1.23e-025	15923.9909	1.18E-25	15923.9924	1.3E-25
15924.1718	3.68e-025	15924.1706	3.76E-25	15924.173	3.81E-25
15924.3075	3.37e-025	15924.3077	3.19E-25	15924.3078	3.52E-25
15925.5245	2.61e-025	15925.5228	2.51E-25	15925.5244	2.8E-25
15931.1563	2.15e-025	15931.1564	1.93E-25	15931.1566	2.05E-25
15938.3132	1.14e-025	15938.3130	1.20E-25	15938.3137	1.26E-25

*15938.5462	1.50e-025	15938.5455 15938.5443	1.05E-25 0.41E-25	15938.5462	4.75E-26 1.17E-25
15939.6454	9.65e-026	15939.64802	9.48E-26	15939.6486	1.02E-25
*15943.9498	1.32e-025	15943.9397 15943.9414	2.11E-26 6.65E-26	15943.9441	2.04E-26 8.26E-26
15950.6662	1.88e-025	15950.6661	1.84E-25	15950.6661	2.0E-25
15967.3406	1.37e-025	15967.3384	1.32E-25	15967.3401	1.42E-25

Примечание* отмечены линии дублетов и линии, близко расположенные к сильным линиям.

Среднее отношение наших экспериментальных интенсивностей к расчетным 1.03, а отношение интенсивностей [2] к расчетным 1.09, из чего можно заключить, что наши данные по интенсивностям сильных линий лучше согласуются с расчетными, тогда как в работе [2] интенсивности завышены. Средне-квадратичное отклонение интенсивностей по отношению к расчету 0.074 (наша работа) и 0.064 [2]. Наблюдалось также хорошее соответствие наших данных по центрам для сильных линий с экспериментальной работой [2] и работой [1]. Средне-квадратичное отклонение для центров сильных линий по отношению к расчету 0.0014 см^{-1} и 0.0007 см^{-1} для наших данных и данных [2], соответственно, что находится в пределах экспериментальной точности.

Заключение

В результате анализа Фурье спектра водяного пара в исследуемой области были определены центры и интенсивности линий, которые хорошо согласуются с высокоточными расчетными данными IUPAC[1] и экспериментальными данными [2]. Результаты работы показывают, что используемая методика с применением светодиодов в качестве источника излучения позволяет регистрировать спектральные линии с высокой чувствительностью при значительно меньшей длине оптического пути. Полученная в работе спектральная информация может быть использована для уточнения имеющихся данных по поглощению водяного пара в диапазоне $15500\text{--}16000 \text{ см}^{-1}$.

Список литературы

1. Tennyson J., Bernath P., Brown L.R., et al. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor, Part III: Energy levels and transition wavenumbers for H_2^{16}O , // JQSRT. 2013. V.117. P. 29–58.
2. Tolchenov R.N., Naumenko O., Zobov N.F., et al. Water vapour line assignments in the $9250\text{--}26000 \text{ см}^{-1}$ frequency range. // J. of Molec. Spectr. 2005. V. 233. № 1. P. 68-76.

3. Coheur P.-F., Fally S., Carleer M., Clerbaux C. et.al. New water vapor line parameters in the 26000-13000 cm(-1) region // JQSRT. 2002.V. 74. Issue 4. P.493-510.
4. Barber R. J., Tennyson J., Harris G. J. and Tolchenov R. N.. A high-accuracy computed water line list.//Mon. Not. R. Astron. Soc. 2006. V. **368**. P.1087–1094.
5. Kruglova, T. V.; Shcherbakov, A. P. Automated line search in molecular spectra based on nonparametric statistical methods: Regularization in estimating parameters of spectral lines.// Optics and Spectroscopy. 2011. V.111. Issue:3. P. 353-356.

FOURIER-TRANSFORM ABSORPTION SPECTRUM OF H₂O IN THE REGION 22145–
22833 cm⁻¹

L.N. Sinitza, V.I. Serdyukov, S.S. Vasilchenko, A.D. Bykov,
A.P. Scherbakov, T.V. Kruglova

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

Studying the spectra of water vapor, ranging from the microwave to the visible wavelengths, are of interest for many scientific disciplines, in particular atmospheric chemistry, remote sensing, climate studies requiring high-precision parameters of spectral lines. In this paper we present the results of H₂ 16O absorption spectrum measurements in the region 22145–22833 cm⁻¹ with using a high resolution Fourier-transform spectrometer. Absorption path of 34.8 m and resolution of 0.1 cm⁻¹ were chosen to record the spectrum. Least-squares multi-spectral-line-fitting algorithm (WXspe) was used to retrieve of the spectroscopic parameters from measured spectral data set. During the fitting, the initial estimates of the line parameters were based on the data available in the work (Tennyson J. et al., *J. Quant. Spector. Radiat. Transfer.*, 2013, V. 117, P. 29–58). Spectral line positions and line intensities derived from fitting were compared to experimental data, obtained in work (Tolchenov R.N. et al., *J. of Molec. Spectr.*, 2005, V. 233, N 1, P. 68–76; Zobov N.F. et al., *J. Chem. Phys.*, 2000, V. 113, P. 1546–1552; Gamy-Peyret C. et al., *J. Mol.*, 1985, V. 113, P. 208–228).

ЗАПРЕЩЕННЫЙ В ИК-ПОГЛОЩЕНИИ СПЕКТР H_2 В НАНОПОРАХ АЭРОГЕЛЯ

Т.М. Петрова¹, Ю.Н. Пономарев^{1,2}, А.А. Солодов^{1,2}, А.М. Солодов¹

¹*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск, 634021, Россия*

²*Томский государственный университет, Томск, 634050, Россия*

tanja@iao.ru, yupon@iao.ru, asolodov@iao.ru, solodov@iao.ru

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, водород, нанопористые материалы, аэрогель

Аннотация

С помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR в диапазоне $4000 - 4800 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре был зарегистрирован запрещенный в ИК-поглощении спектр H_2 в нанопористом аэрогеле. Появление зарегистрированной полосы поглощения рассмотрено как с точки зрения столкновениями молекул H_2 со стенками нанопоры, так и с точки зрения формирования слоя физически адсорбированных молекул. Проведено сравнение зарегистрированных спектров со спектрами H_2 в газах высокого давления, индуцированных столкновениями.

Введение

В настоящее время все больший интерес проявляется к исследованию свойств молекулярных газов, находящихся в природных и синтезированных нанопористых структурах [1-5]. Некоторые пористые синтетические пористые структуры имеют высокое пропускание в оптическом диапазоне спектра, например, аэрогель из диоксида кремния [6]. Это дает возможность исследования как спектров молекул, адсорбированной на внутренней поверхности, так и находящихся в газовой фазе внутри объема нанопор [3, 4].

Исследования спектров молекул, находящихся в газовой фазе внутри объема нанопор начались недавно. На данный момент в литературе имеются сведения о спектрах молекул, имеющих разрешенные полосы поглощения в ИК области спектра [3-5]. Для высокосимметричных молекул (N_2 , H_2 , D_2), у которых переходы между вращательными и колебательно-вращательными уровнями запрещены, высокая частота столкновений может привести к появлению полос поглощения индуцированных столкновениями, как это наблюдается в газах высокого давления.

В данной статье сообщается о регистрации и анализе запрещенной ИК полосы поглощения молекулярного водорода, находящегося в нанопорах аэрогеля. Появление такой полосы рассмотрено как с точки зрения столкновениями молекул H_2 со стенками нанопоры, так и с точки зрения формирования слоя физически адсорбированных молекул (обычно в литературе рассматривается только второй случай). Проведено сравнение зарегистрированных спектров со спектрами H_2 в газах высокого давления, индуцированных столкновениями.

Эксперимент

Измерения спектров поглощения H_2 нанопористом аэрогеле выполнены на Фурье-спектрометре IFS 125HR в области $4000 - 4800 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре с разрешением 3 см^{-1} . Прибор был укомплектован галогеновой лампой Osram мощностью излучения 50 Вт, светоделителем из CaF_2 и приемником излучения на основе InSb, охлаждаемого жидким азотом.

Перед началом измерений аэрогель помещался в вакуумную кювету и откачивался в течение 6 ч форвакуумным насосом, после чего проводилась регистрация спектра пропускания образца аэрогеля, используемого как базовая линия. Затем наполняется образец H_2 до давления 1015 мбар, выдерживается в течение часа и регистрируется спектр пропускания образца аэрогеля насыщенного H_2 . Методика измерения спектра поглощения молекул заполняющих нанопоры в образце детально представлена в [6]. Для увеличения соотношения сигнал/шум было выполнено 1000 сканирований.

Образец аэрогеля был изготовлен в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Размер пор аэрогеля составлял 20 нм, плотность - 0.25 г/см^3 , объем пор занимал 85% объема, длина образца составляла 58 мм.

Результаты и их обсуждение

Вид спектра поглощения H_2 , находящегося в нанопорах аэрогеля показан на рис.1. На частоте 4142 см^{-1} наблюдается ярко выраженный максимум поглощения с шириной $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Подобный пик наблюдался в [7, 8] при исследовании адсорбции водорода в пористом стекле при температурах жидкого азота. Он относится к основной колебательной полосе водорода, наблюдающейся в случае ориентации молекул H_2 перпендикулярно поверхности нанопор. На частоте 4702 см^{-1} наблюдается более слабый максимум, соответствующий переходу S1. Данный переход соответствует колебанию атомов в молекуле H_2 в плоскости поверхности нанопор, когда возможно вращение молекулы в той же плоскости. Видно, что интенсивность перехода S1 значительно меньше пика около 4142 см^{-1} . Это связано с анизотропией поляризуемости H_2 вдоль и поперек оси молекулы. Более подробно особенности формирования спектра водорода при адсорбции рассмотрены в работах [7, 8].

Проведем сравнение зарегистрированного спектра поглощения водорода в аэрогеле и спектра водорода, индуцированного столкновениями [9]. Для корректного сравнения необходимо привести спектры поглощения к одной длине оптического пути и давлению. Считать давление в данном случае 1015 мбар не совсем корректно - ограничение длины свободного пробега молекул стенками нанопор приводит к тому, что частота столкновений

молекул со стенками будет выше частоты столкновений молекул между собой в свободном газе. Частоту столкновений молекул газа между собой оценить следующим образом:

$$v_{mol} = \frac{v_{av}}{l} = v_{av} \sqrt{2} \pi d^2 n \quad (1)$$

где v_{av} - средняя скорость движения молекул, l - длина свободного пробега, d - эффективный диаметр молекулы (был принят 0.25 нм [10]) n - концентрация молекул.

Частота столкновений молекул со стенками нанопор, согласно [5], может быть оценена следующим образом.

$$v_{wall} = \frac{A}{V} \sqrt{\frac{KT}{2\pi m}} = \frac{A}{4V} v_{av} \quad (2)$$

где A и V - площадь и объем нанопоры соответственно, K - постоянная Больцмана, T - температура, m - масса молекулы.

Вычисление отношения выражений (2) и (1) показывает, что в нанопорах диаметром 20 нм частота столкновений молекул водорода со стенками в 10.9 раз выше, чем в свободном газе при давлении 1 атм. Повышенное «эффективное» давление может приводить к появлению индуцированных спектров поглощения внутри объема нанопор.

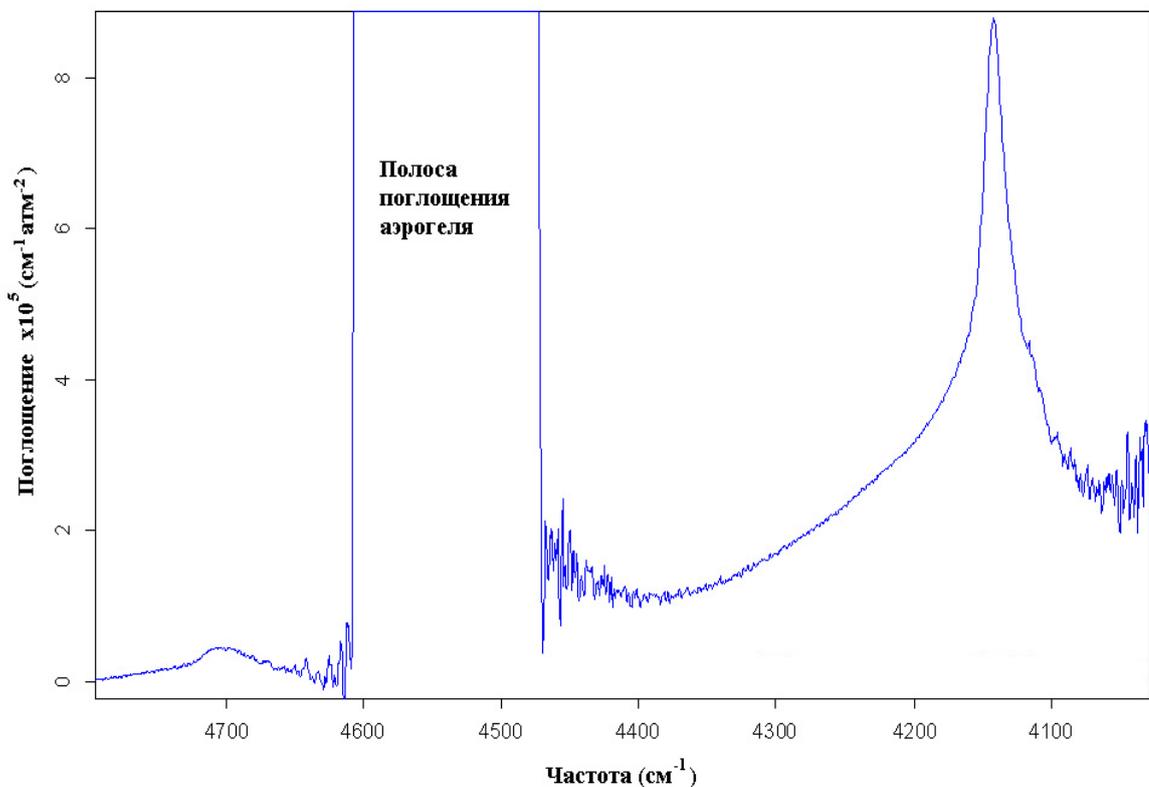


Рис. 1. Спектр поглощения водорода, находящегося в объеме нанопор аэрогеля

Сопоставление интегральных интенсивностей поглощения зарегистрированного спектра водорода в нанопорах и спектра водорода, индуцированного давлением [9] показывает, что они соотносятся как 1/6. Это говорит о вкладе обоих механизмов в формирование спектра поглощения.

Таким образом, в данной работе зарегистрирован ИК-спектр поглощения H_2 , являющейся суперпозицией спектра физически адсорбированного H_2 и спектра индуцированного столкновениями молекул водорода со стенками нанопор. Разделить их сложнее, чем спектры адсорбированных молекул и спектры газовой фазы молекул, находящихся в объеме нанопор, как было показано в работах [3, 4], т.к. ни один из спектров не имеет тонкой вращательной структуры. Впервые рассмотрена возможность появления у молекул, находящихся в объеме нанопор, спектров поглощения, индуцированных столкновениями. Полученные результаты имеют важное значение для понимания механизмов взаимодействия газов с поверхностями.

Литература:

1. Rasaiah J. C., Garde S., Hummer G. Water in nonpolar confinement: from nanotubes to proteins and beyond // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2008. Vol. 59. I. 1. P. 713-740.
2. Centrone A., Siberio-Perez D.Y., Millward A.R., Yaghi O.M., Matzger A.J., Zerbi G. Raman Spectra of Hydrogen and Deuterium Adsorbed on a Metal-Organic Framework // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 411. I. 4. P. 516-519
3. Ponomarev Yu.N., Petrova T.M., Solodov A.M. and Solodov A.A. IR spectroscopy of water vapor confined in nanoporous silica aerogel // *Optics Express.* 2010. Vol. 18. I. 25. P. 26062 – 26067.
4. Auwera J.V., Ngo N.H., Hamzaoui H.El., Capoen B., Bouazaoui M., Ausset P., Boulet C., Hartmann J.-M. Infrared absorption by molecular gases as a probe of nanoporous silica xerogel and molecule-surface collisions: Low-pressure results // *Phys. Rev. A.* 2013. Vol. 88. I. 4. P. 042506-1-10.
5. Svensson T., Shen Z. Laser spectroscopy of gas confined in nanoporous materials // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. I. 2. P. 021107-1-3.
6. Ю.Н. Пономарев, Т.М. Петрова, А.М. Солодов, А.А. Солодов, А.Ф. Данилюк. Экспериментальное исследование взаимодействия этилена с нанопорами аэрогелей различной плотности методом ИК-спектроскопии. // *Оптика атмосферы и океана.* 2010. Т. 23. № 04. С. 270-273.
7. Huber T.E., Huber C.A. Infrared Absorption of H_2 Adsorbed on Porous Glass, Silica Gel, and MgO // *Appl. Phys. A.* 1990. Vol. 51. I. 2. P. 137-140.
8. Sheppard N., Yates D.J.C. Changes in the Infra-Red Spectra of Molecules due to Physical Adsorption // *Proc. R. Soc. A.* 1956. Vol. 238. P. 69-89.
9. L. Frommhold. Collision-Induced Spectroscopy (Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)). Academic Press, 2001. 19 p.
10. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДЯНОГО ПАРА, НАХОДЯЩЕГОСЯ В ОБЪЕМЕ НАНОПОР АЭРОГЕЛЯ: ИЗМЕРЕНИЯ И РАСЧЕТЫ

А.М. Солодов¹, Т.М. Петрова¹, Ю.Н. Пономарев^{1,2}, А.А. Солодов^{1,2},
В.И. Стариков^{3,4}

¹*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск, 634021, Россия*

²*Томский государственный университет, Томск, 634050, Россия*

³*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск,
634050, Россия*

⁴*Юргинский технологический институт, г.Юрга, 652055, Россия*

solodov@iao.ru, tanja@iao.ru, yupon@iao.ru, asolodov@iao.ru, vstarikov@iao.ru

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, водяной пар, нанопористые материалы, аэрогель

Аннотация

В диапазоне 5000-5600 см⁻¹ с помощью Фурье- спектрометра IFS 125 HR были проведены исследования уширения и сдвига линий поглощения водяного пара, находящегося внутри нанопор аэрогеля. Показано, что сильное пространственное ограничение движения молекул приводит к значительному уширению и сдвигу спектральных линий.

Впервые представлена полуэмперическая модель для описания формы контура линий поглощения молекул Н₂О, находящихся внутри нанопор аэрогеля, учитывающая зависимость полуширин от вращательных квантовых чисел. Модель учитывает ограничение свободы вращения адсорбированных молекул, с которыми происходят столкновения молекул газовой фазы. Значения полуширин и сдвигов спектральных линий, полученные экспериментально и теоретически, находятся в хорошем согласии.

Введение

Исследование спектральных свойств молекул воды, находящейся в нанопорах различных наноструктурных материалов, таких как силикагели, углеродные трубки, биологические объекты привлекает все большее внимание исследователей. Взаимодействие молекул воды с поверхностью нанопор приводит к тому, что часть молекул адсорбируется на их внутренней поверхности, а часть находится в газовой фазе. Существует большое количество работ, посвященных экспериментальному и теоретическому изучению свойств воды, адсорбированной на поверхности твердых тел [1-4]. В то же время только в единичных работах [5-7] исследовано поведение газовой фазы воды в условиях ограниченного объема. За счет ограничения длины свободного пробега форма линий поглощения молекул воды, их ширина и сдвиг определяется главным образом столкновениями молекул со стенками нанопоры, а не между собой, как это происходит в свободном газе. Исследования спектров поглощения молекул при таких условиях

имеют важное значение для понимания процессов взаимодействия газа с поверхностью, а также для разработки нового метода определения размеров nanopores [5].

Эксперимент

Измерения спектров поглощения H_2O в nanopores аэрогеля проводились на Фурье-спектрометре IFS 125HR в области $5000\text{-}5600\text{ см}^{-1}$. Выбор данного спектрального диапазона обусловлен тем, что в этой области аэрогель имеет высокое пропускание, и в этом диапазоне попадает относительно сильная составная полоса поглощения водяного пара $\nu_2+\nu_3$. В измерениях использовался образец аэрогеля с размерами $58\times 53\times 20\text{ мм}$, удельной плотностью 0.25 г/см^3 и средним размером пор 20 нм . Образец был изготовлен в Институте катализа г. Новосибирск СО РАН.

Аэрогель имеет очень большую площадь поверхности ($900\text{ м}^2/\text{г}$), поэтому для установления равновесного значения между количеством адсорбированной воды и давлением водяного пара внутри измерительной кюветы с образцом аэрогеля потребовалось примерно 4 часа после напуска газа. Измерения спектров поглощения воды в nanopores аэрогеля были выполнены при комнатной температуре с разрешением 0.05 см^{-1} и равновесном значении давления водяного пара 10 мбар . Для увеличения соотношения сигнал/шум было выполнено 15000 сканирований. Зарегистрированный спектр показан на рис. 1.

Обработка полученных спектров поглощения производилась путем подгонки контура Лоренца к экспериментально зарегистрированным. Более детальное описание экспериментальной установки, условий измерения и обработки полученных результатов приведено в [6].

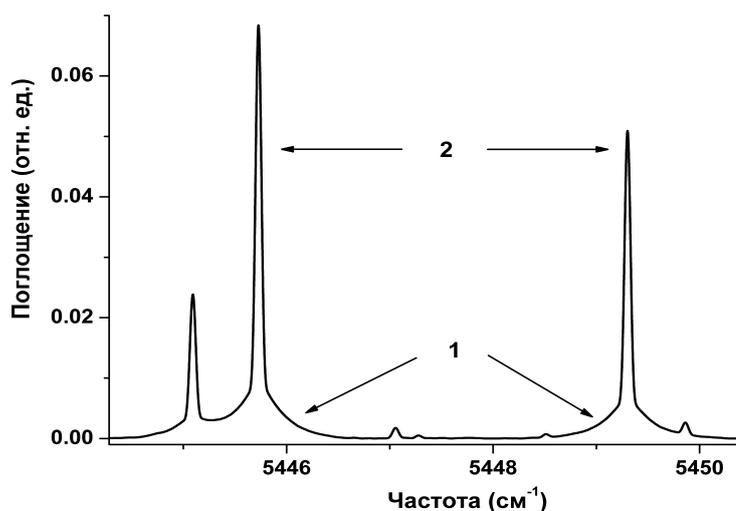


Рис.1 Контурные линии поглощения водяного пара, находящегося в объеме nanopores аэрогеля (1) и в промежутках между окнами кюветы и образцом аэрогеля (2).

Модель взаимодействия молекул с поверхностью нанопор

Ранее в литературе [5] были приведены формулы, позволяющие оценить уширение спектральных линий газов, находящихся в объеме нанопор:

$$\Gamma_{Wall}(cm^{-1}) = \frac{v_{av}}{2\pi c} \frac{A}{4V} \quad (1)$$

где $v_{av} = 4(k_B T / 2 \pi m)^{1/2}$ есть средняя скорость молекулы, k_B – постоянная Больцмана, A и V определяют площадь и объем ячейки. Выражение (1) предполагает, что Γ_{Wall} не зависит от материала нанопор, а значения полуширин одинаковы для всех линий. Однако, проведенные нами исследования [6] показывают, что полуширины спектральных линий водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля зависят от квантовых чисел. Полуширины спектральных были определены по формуле:

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{Wall} + \Gamma_{if}, \quad (2)$$

где значение Γ_{Wall} одинаково для всех линий и определяется по формуле (1)

Расчет полуширины Γ_{if} и сдвига Δ_{if} был проведен по полуклассическому методу [8] по формуле

$$\Gamma_{if} + i\Delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_{\rho_{J_2}} \rho_{J_2} \int_0^{\infty} v F(v) dv \int_{r_0}^{\infty} Dr_c dr_c [1 - (1 - S_2^{middle'}) \exp(-iS_1 - S_{2,i}^{outer} - S_{2,f}^{outer*} - S_2^{middle''})] \quad (3)$$

с использованием прямолинейных траекторий. Все обозначения в этой формуле разъяснены в [8]. Отметим только, что n определяет концентрацию уширяющих молекул. У этих молекул нет вращательной структуры уровней, нет вращательных волновых функций, и вся зависимость полуширин Γ_{if} и сдвигов Δ_{if} от вращательных квантовых чисел определяется виртуальными вращательными переходами в поглощающей молекуле H_2O . Вклады Γ_{if} и Δ_{if} зависят от концентрации n уширяющих молекул. Вводя коэффициенты уширения γ_{if} и сдвига δ_{if} , для полуширин Γ_{total} и сдвига Δ_{if} линий, согласно (1) и (3), можно записать два соотношения

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{Wall} + n \cdot \gamma_{if}$$

$$\Delta_{if} = n \cdot \delta_{if}, \quad (4)$$

содержащих две неизвестные величины, Γ_{Wall} и n . В расчетах задача состояла в том, чтобы подобрать Γ_{Wall} и n так, чтобы достигался минимум величины $rms(\Gamma, \Delta) = rms(\Gamma) + rms(\Delta)$, в которой

$$rms(\Gamma) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Gamma_i(exp.) - \Gamma_i(cal.))^2}, \quad (5)$$

а $rms(\Delta)$ определяется той же формулой (5), в которой символ Γ нужно заменить на символ Δ ; $N=23$ – общее число исследуемых линий.

Результаты вычислений и обсуждение

Из рис. 1 видно, что в нанопорах аэрогеля спектральные линии водяного пара претерпевают сильное уширение и сдвиг. Сравнение показывает, что в нанопорах экспериментальные полуширины линий в среднем в 23 раза больше, чем для свободных молекул. Величина сдвига линий изменяются от -0.038 до 0.09 см^{-1} . Как уже нами было сказано в работе [6], величины этих сдвигов не коррелируют по величине со сдвигами собственным давлением в свободном газе, а для некоторых линий даже не совпадают по направлению.

В расширенной модели (3) улучшение качества расчета, определяемой величиной $rms(\Gamma)$ (5), составило 18% по сравнению с моделью (1). Эффективный размер нанопор d_{eff} определяется из значения Γ_{wall} , который в проведенных расчетах для минимальных значений $rms(\Gamma)$ менялся от 0.16 до 0.30 см^{-1} , так что d_{eff} так же менялся от 37 до 20 нм .

Минимальное значение величины $rms(\Gamma, \Delta)$ было достигнуто для концентрации $n = 3.7 \cdot 10^{-3}$ молекул / нм^3 и для $\Gamma_{wall} = 0.255 \text{ см}^{-1}$.

Использование в модели не вращающихся молекул (адсорбированных) в качестве уширяющих приводит к существенному улучшению качества описания сдвигов линий по сравнению с вращающимися. На качество описания полуширин отсутствие или наличие вращения уширяющих молекул не влияет.

Литература:

1. Henderson M.A. The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects Revisited // Surface Science Reports. 2002. Vol. 46. I. 1-8. P. 5-308.
2. Rasaiah J. C., Garde S., Hummer G. Water in nonpolar confinement: from nanotubes to proteins and beyond // Annu. Rev. Phys. Chem. 2008. Vol. 59. I. 1. P. 713-740.
3. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 516 с.
4. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
5. Svensson T., Lewander M., Svanberg S.. Laser absorption spectroscopy of water vapor confined in nanoporous alumina: wall collision line broadening and gas diffusion dynamics // Opt. Express. 2010. Vol. 18. P. I. 16. P. 16460–16473.
6. Ponomarev Yu.N., Petrova T.M., Solodov A.M. and Solodov A.A. IR spectroscopy of water vapor confined in nanoporous silica aerogel // Optics Express. 2010. Vol. 18. I. 25. P. 26062 – 26067.
7. Auwera J.V., Ngo N.H., Hamzaoui H.El., Capoen B., Bouazaoui M., Ausset P., Boulet C., Hartmann J.-M. Infrared absorption by molecular gases as a probe of nanoporous silica xerogel and molecule-surface collisions: Low-pressure results // Phys. Rev. A. 2013. Vol. 88. I. 4. P. 042506-1-10.
8. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // J. de Physique. 1979. V. 40. I. 10. P. 923–943.

О ВЛИЯНИИ ИЗОЛИРОВАННОГО ОБЛАКА НА ОСВЕЩЕННОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ В ДИАПАЗОНЕ 0,4-0,7 МКМ: РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

И.М. Насртдинов, Т.В. Бедарева, Т.Б. Журавлева, А.В. Артюшина, Т.Ю. Чеснокова

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск

wizard@iao.ru, btv@iao.ru, ztb@iao.ru, vav@iao.ru, ches@iao.ru

Ключевые слова: солнечная радиация, освещенность, облако, численное моделирование.

Аннотация. В работе рассматриваются результаты численного моделирования освещенности земной поверхности E в диапазоне 0,4-0,7 мкм в аэрозольно-молекулярной атмосфере и в присутствии изолированного облака. Представлен анализ различий освещенности E в зависимости от параметров облака, его расположения относительно приемника и направления распространения прямых солнечных лучей.

1. Модель атмосферы и метод расчета Моделирование освещенности земной поверхности выполнялось в сферической модели атмосферы, заданной в декартовой системе координат $OXYZ$. Наблюдатель находится на поверхности Земли в точке $A=(0,0,R_0)$ (рис. 1а). Облако аппроксимируется опрокинутым усеченным параболоидом, размеры которого характеризуются полуосями R_x и R_y и геометрической толщиной H_{cld} . Центр облака в пространстве задается в локальной системе координат $AXYZ$ следующими характеристиками: R_{cld} – расстояние между точкой наблюдения A и проекцией центра параболоида на Землю (точка C), φ_{cld} – азимутальный угол (угол между лучами AX и AC), и Z_{cld} – высота центра основания облака над поверхностью Земли (рис 1б). Направление распространения солнечных лучей задается зенитным ξ_{Sun} и азимутальным φ_{Sun} углами.

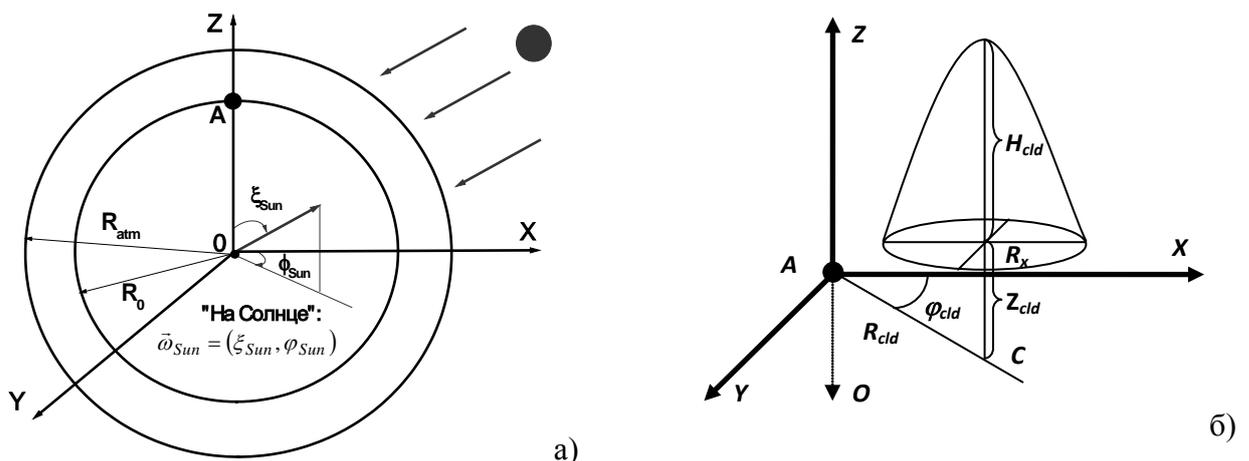


Рисунок 1 – Модель сферической атмосферы (а) и геометрическая схема расположения облака в локальной системе координат (б). R_0 – радиус Земли.

Расчеты нисходящих потоков солнечной радиации в диапазоне (0,4-0,7 мкм) выполнены в вертикально- и горизонтально неоднородной атмосфере с использованием развитых нами ранее алгоритмов метода Монте-Карло [1, 2]. Оптические характеристики аэрозоля и облаков задавались согласно модели *OPAC*; метеомодель атмосферы соответствовала модели «лето

умеренных широт» *AFGL*. тип подстилающей поверхности – «смешанный лес». В большинстве численных экспериментов полагалось, что $\varphi_{cld} = 0$; параметры облака равнялись $R_x=R_y=H_{cld}=5$ км, $R_{cld}=15$ км, $Z_{cld}=2$ км, коэффициент ослабления облака $\sigma_{cld}(\lambda = 0.55 \text{ мкм}) = 5 \text{ км}^{-1}$.

2. Закономерности формирования освещенности в присутствии изолированного облака. В условиях безоблачного неба освещенность $E_0 = E_0^d + E_0^{sc}$, E_0^d и E_0^{sc} - прямое и диффузное излучение соответственно, при заданных оптических характеристиках атмосферы и однородной ПП зависит только от ξ_{Sun} .

При появлении облака изменение потока *нерассеянного* излучения E^d определяется в первую очередь «геометрическими» факторами: для заданного направления падения прямых солнечных лучей приемник может оказаться в области облачной тени (рис. 2а, $\varphi_{Sun} = 0$), следствием чего является уменьшение E^d по сравнению E_0^d (рис. 2б). Для указанных в подписи к рис. 2б параметров диапазон зенитных углов Солнца, при которых имеет место затенение приемника, составляет примерно $65^\circ \leq \xi_{Sun} \leq 84^\circ$; изменение коэффициента ослабления облачного вещества может лишь уменьшить или увеличить степень падения E^d относительно E_0^d . При выходе из тени прямое излучение возрастает и становится равным излучению, которое наблюдается в отсутствие облака: $E^d = E_0^d$ при $\xi_{Sun} > 84^\circ$.

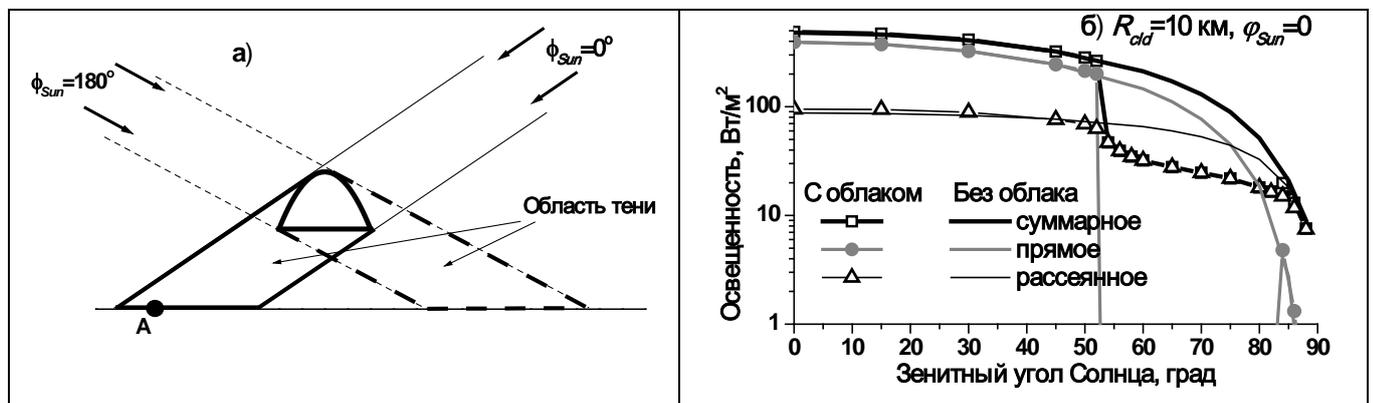


Рисунок 2 – Геометрическая схема эксперимента (а); зависимость освещенности E , ее диффузной E^{sc} и нерассеянной E^d компонент от ξ_{Sun} в различных атмосферных условиях (б)

Формирование потока диффузной радиации $E^{sc} = \iint_{\xi, \varphi} B(\xi, \varphi) \cos \xi d\varphi d\xi$, где $B(\xi, \varphi)$ - яркость неба в направлении $\vec{\omega} = (\xi, \varphi)$, определяется более сложными закономерностями. Во-первых, отраженная от облака радиация может служить дополнительным источником подсветки и, следовательно, увеличения $B(\xi, \varphi)$ относительно яркости безоблачного неба

$B_0(\xi, \varphi)$. Во-вторых, если направление $\vec{\omega}$ пересекает облако, следует принимать во внимание длину оптического пути в пределах облачного элемента: при прохождении оптически тонкой части облака (прежде всего, его верхней части) появление дополнительных - по отношению к безоблачному промежутку - рассеивателей может быть причиной увеличения яркости, тогда как дальнейшее возрастание оптического пути внутри облака будет сопряжено с уменьшением излучения, достигающего приемника. Кроме того, в зависимости от взаимного расположения приемника и Солнца отрезок луча $\vec{\omega}$, который не пересекает облака, может быть затенен и достигшее его излучение – как рассеянное, так и нерассеянное – падает. Следствием этого является уменьшение яркости неба в присутствии облака $B(\xi, \varphi) \leq B_0(\xi, \varphi)$.

Согласно результатам численного моделирования (рис. 2б), определяющие ослабление яркости факторы проявляются более значимо, и для параметров $\varphi_{cld} = \varphi_{Sun} = 0$, $65^\circ \leq \xi_{Sun} \leq 84^\circ$ имеет место неравенство $E^{sc} \leq E_0^{sc}$, тогда как вне указанного диапазона ξ_{Sun} появление облака не влияет на освещенность: $E^{sc} \approx E_0^{sc}$, $E = E_0$. Отметим также, что ввиду сильного уменьшения прямого излучения при расположении приемника в зоне тени поток суммарной радиации определяется ее диффузной составляющей ($E = E^{sc}$), а суммарная радиация немонотонно зависит от зенитного угла Солнца ввиду резкого увеличения прямого излучения при выходе из зоны тени ($\xi_{Sun} > 84^\circ$).

3. Зависимость освещенности от расположения и параметров облака. Рассмотрим ситуации, когда облако перекрывает направление визирования «на Солнце» и его влияние проявляется в максимальной степени ($\varphi_{cld} = \varphi_{Sun} = 0$, рис. 3а). По мере удаления от приемника угловой размер последнего уменьшается, и диапазон зенитных углов Солнца, при которых $E < E_0$, сокращается. Проявление локального пика освещенности, регистрируемого при выходе приемника из зоны тени, является наиболее значимым при приближении облака к приемнику ($R_{cld} = 10$ км) и становится слабо заметным при увеличении R_{cld} ($R_{cld} = 40$ км). С увеличением азимутального угла φ_{Sun} (при неизменном положении облака $\varphi_{cld} = 0$) влияние облака на формирование освещенности уменьшается, и для всего диапазона углов $0 \leq \xi_{Sun} \leq 90^\circ$ уже при $\varphi_{Sun} \sim 40-60^\circ$ справедливо соотношение $E \approx E_0$ (рис. 3б).

В Таблице 1 представлены результаты, характеризующие максимальные (при изменении ξ_{Sun}) различия в освещенности поверхности для различных атмосферных ситуаций. В первом случае небольшое по размерам облако умеренной оптической толщины перекрывает

направление визирования «на Солнце», следствием чего является занижение освещенности по сравнению с безоблачным небом на ~40%. Во втором случае мощное оптически плотное облако расположено вблизи приемника и не перекрывает направление «на Солнце». При $\xi_{Sun} < 75^\circ$ подсветка от облака является настолько мощной, что освещенность поверхности при появлении облака возрастает (~3%), тогда как при дальнейшем увеличении ξ_{Sun} влияние подсветки нивелируется, и освещенность поверхности уменьшается. Третья ситуация выбрана так, что протяженное в горизонтальном направлении мощное оптически плотное облако не перекрывает направление «на Солнце» и расположено в пригоризонтной области: отличия освещенности поверхности в условиях ясного неба и при наличии облаков не превышают 2%.

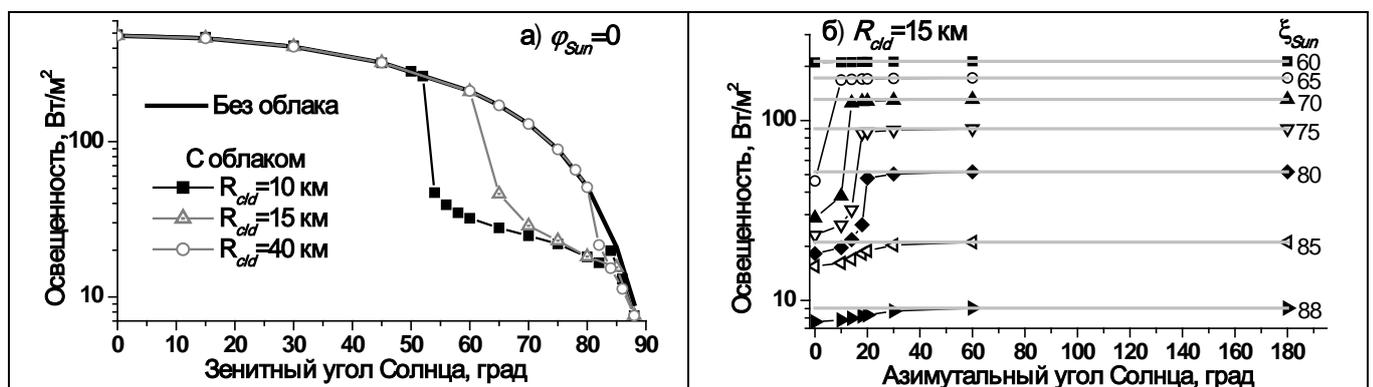


Рисунок 3 – Зависимость освещенности от зенитного и азимутального углов Солнца

Таблица 1 – Различия освещенности земной поверхности в ясном небе и в присутствии облака в зависимости от его параметров и условий освещенности ($\varphi_{cld} = 0^\circ$)

Параметры облака и условия освещенности		Абсолютное различие $E_0 - E$, Вт/м ²	Относительное различие $100 \times (E_0 - E) / E_0$, %
1. $R_x = 0,5$ км; $H_{cld} = 1$ км; $\sigma_{cld} = 5$ км ⁻¹ ; $R_{cld} = 10$ км; $\varphi_{Sun} = 0$		22,3	44,4
2. $R_x = 10$ км; $H_{cld} = 10$ км; $\sigma_{cld} = 25$ км ⁻¹ ; $R_{cld} = 15$ км; $\varphi_{Sun} = 45^\circ$	$\xi_{Sun} < 75^\circ$	-15,2	-3,2
	$\xi_{Sun} > 75^\circ$	1,2	13,3
3. $R_x \times R_y = 20 \times 100$ км; $H_{cld} = 10$ км; $\sigma_{cld} = 25$ км ⁻¹ ; $R_{cld} = 60$ км; $\varphi_{Sun} = 45^\circ$	$\xi_{Sun} < 75^\circ$	-1	-0,2
	$\xi_{Sun} > 75^\circ$	0,15	1,8

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ (грант № 12-05-00169).

Литература

1. Журавлева Т.Б. Моделирование переноса солнечного излучения в различных атмосферных условиях. Часть I: Детерминированная атмосфера // Оптика атмосф. и океана. - 2008. - Т.21, № 2. - С. 99-114.
2. Журавлева Т.Б., Бедарева Т.В., Кабанов М.В., Насртдинов И.М., Сакерин С.М. Особенности угловых характеристик диффузной солнечной радиации в малооблачной атмосфере // Оптика атмосф. и океана. -2009. - Т. 22, № 8. - С. 777-786.

МЕТОД СРЕДНИХ ЧАСТОТ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ УШИРЕНИЯ ЛИНИИ МОЛЕКУЛ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Н.Н. Лаврентьева^{1,2}, А.С. Дударёнок^{1,2}, К. Ма³

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,

634050, г. Томск пр. Ленина, 36, Россия

³Институт космических исследований Годдарда, Кафедра прикладной физики, Колумбийский университет,

10025, г. Нью-Йорк, Бродвей, 2880, США

Inn@iao.ru, osip0802@sibmail.com, qma@giss.nasa.gov

Ключевые слова: уширение линий, молекулы типа асимметричного волчка.

Представлен новый метод расчёта полуширин колебательно-вращательных линий молекул типа асимметричного волчка, в котором в явном виде выделено влияние буферной частицы на внутреннее состояние поглощающей молекулы. Приведены основные соотношения метода средних частот. Метод протестирован на примере расчёта полуширин линий H_2O и HDO . Проведено сравнение рассчитанных параметров контура линий с экспериментальными данными в различных полосах поглощения.

В настоящее время для расчёта ударных параметров контура колебательно-вращательных линий используется несколько методов, к числу которых относятся различные модификации метода Робера-Бонами (РБ) [1,2] и некоторые полуэмпирические методы [3-5]. Однако вопрос создания универсального расчетного метода, с помощью которого возможно получать полуширины линий с хорошей точностью остается открытым.

Мы предлагаем новый метод вычисления столкновительных полуширин линий молекул типа асимметричного волчка – метод средних частот – и рассматриваем его апробацию на примере вычисления коэффициентов уширения линий в случае столкновений: $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $\text{HDO}-\text{воздух}$. Метод основан на оценке вкладов столкновительных переходов в полуширину спектральной линии. Идея заключается в том, что из всей расчетной схемы выделяется совокупность тех величин, которые отражают влияние буферной частицы на внутреннее состояние поглощающей молекулы. Эти величины существенно зависят от квантовых индексов поглощающей молекулы. Из совокупности упомянутых величин komponуется параметр таким образом, чтобы точки на графике зависимости полуширин линий от этой величины были близки к некоторой гладкой монотонной кривой. Эту величину в дальнейшем будем называть средней частотой столкновительных переходов. Под столкновительными переходами понимаем все возможные переходы с определённого энергетического уровня, обусловленные столкновениями. На основе расчета

большого набора средних частот столкновительных переходов и сопоставления этих данных с полуширинами линий находится выражение для аппроксимации полуширины линии.

Скомпонованное нами выражение для средней частоты столкновительных переходов имеет следующий вид

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

где $W = \sum_{i'} (2i' + 1) D^2(ii'|l_1) f(\omega_{i'}) + \sum_{f'} (2f' + 1) D^2(ff'|l_1) f(\omega_{f'})$; $f(\omega_{i'})$, $f(\omega_{f'})$ – действительные резонансные функции. Отметим, что усреднение ведётся по всем столкновительным переходам, относящимся к начальному и конечному состояниям. В формулу (1) не входят частоты переходов возмущающей частицы $\omega_{i_2 i_2'}$, поскольку, во-первых, добавки от $\omega_{i_2 i_2'}$ общие для всех рассматриваемых линий поглощающей молекулы, во-вторых, эти добавки значительно меньше, чем вклады от $\omega_{i'}$ и $\omega_{f'}$. В результате, средняя частота столкновительных переходов при таком определении не зависит от вида буферной частицы.

С использованием формулы (1) были рассчитаны средние частоты столкновительных переходов для линий со всеми возможными вариантами квантовых чисел с $J < 20$, и затем они были сопоставлены с имеющимися в литературе коэффициентами уширения линий. Важно отметить, что для наиболее точных экспериментов полуширины линий выстраиваются в четкую зависимость, как например, для измерения [3] (Рисунок 1). Опираясь на зависимости γ_{if} от $\bar{\omega}_{if}$, можно получить формулу для расчёта полуширин линий. Очевидно, что точность восстановления параметров контура линий тем выше, чем меньше разброс полуширин линий для заданной средней частоты столкновительных переходов.

Для нахождения полуширин линий молекулы водяного пара в различных полосах поглощения по методу средних частот исследовалась колебательная зависимость средних частот столкновительных переходов. Было найдено следующее выражение

$$\bar{\omega}(v_1 v_2 v_3) = \bar{\omega}(000) + v_1 [\bar{\omega}(100) - \bar{\omega}(000)] + v_2 [\bar{\omega}(010) - \bar{\omega}(000)] + v_3 [\bar{\omega}(001) - \bar{\omega}(000)]. \quad (2)$$

Здесь v_1 , v_2 , v_3 – колебательные квантовые числа верхнего состояния, индексы if у средней частоты для простоты опущены. Таким образом, предложенная нами формула не содержит подгоночных параметров. Анализ расчетных данных показал, что при увеличении колебательных квантовых чисел v_1 и v_3 уменьшаются $\bar{\omega}_{if}$ и, следовательно, возрастают полуширины линий, тогда как при возрастании v_2 наблюдается обратная ситуация. Формула (2) получена из анализа данных для полос 000-, 100-, 200-, 010-, 020-, 030-, 040-, 001-, 002-000. Тем

не менее, нами показано, что формула (2) адекватно описывает полуширины линий в составных колебательных полосах.

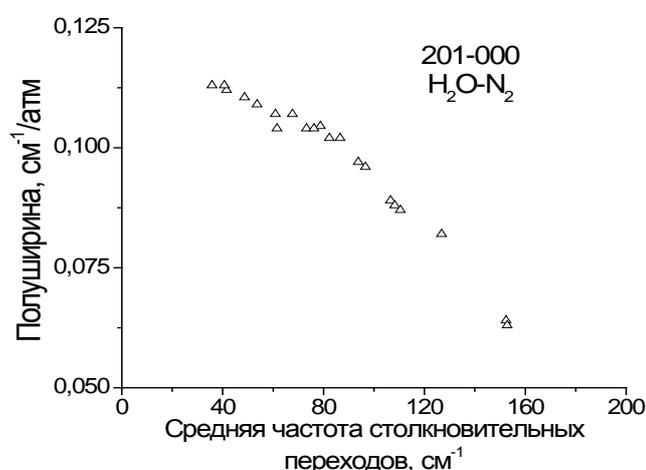


Рисунок 1 – Полуширины линий водяного пара в полосе $2\nu_1+\nu_3$ в случае уширения азотом [3] в зависимости от средних частот столкновительных переходов

Используя аппроксимацию, полученную по данным из банка HITRAN для вращательной полосы, и формулу для колебательной зависимости средних частот столкновительных переходов (2), мы рассчитали большое число коэффициентов уширения линий водяного пара давлением азота, и затем провели многочисленные сравнения наших результатов с результатами измерений в двенадцати полосах поглощения. Используемые нами экспериментальные данные попадают в спектральный диапазон $350 - 14000 \text{ см}^{-1}$. Рассчитанные по методу средних частот коэффициенты уширения линий находятся в хорошем согласии с измеренными коэффициентами [3,6], а также с вычисленными по другим методам [1,3] (Рисунок 2). Различие величин $\gamma^{\text{расч}}$ и $\gamma^{\text{эксп}}$ (в полосе $2\nu_1+\nu_3$) сравнимо с погрешностью измерений, которая в данном случае не превышает 2 %, соответствующее значение СКО равно $0,0028 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$. Экспериментальные и вычисленные данные расходятся в среднем на 4,1 % (для нашего расчета – Рисунок 2.б), на 2,5 % (для ПЭ расчета [3] – Рисунок 2.а), на 3,2 % (для расчета по теории РБ [1] – Рисунок 2.б).

Согласно методу средних частот были вычислены коэффициенты уширения линий HDO давлением воздуха для более 13000 переходов. Результаты расчёта сравнивались с данными, полученными по другим методам: по методу, в основе которого лежит аналитическая модель, зависящая от J_i, K_{ai}, J_f, K_{af} [5]; по трем моделям, требующим знания только углового момента J (J -зависимости, $J'J''$ -зависимости [7]). Было получено, что наилучшее согласие с приведёнными в банке HITRAN данными имеют вычисленные нами полуширины линий.

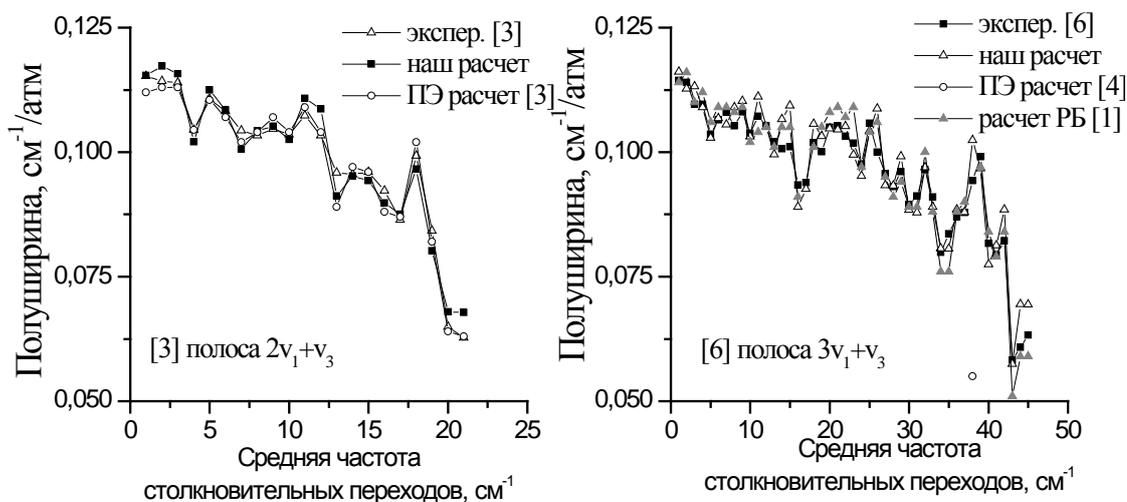


Рисунок 2. Сравнение рассчитанных нами полуширин линий с измеренными и вычисленными по другим методам данными [1,3,4,6]

Таким образом, разработанный метод средних частот, основанный на оценке вкладов столкновительных переходов в полуширину спектральной линии, дает возможность рассчитывать полуширины линий молекул типа асимметричного волчка с точностью, близкой к точности современных расчетных и экспериментальных методов, не прибегая к сложной вычислительной схеме.

1. Lynch R., Gamache R.R., Neshyba S.P. Pressure broadening of H₂O in the (301)←(000) band: effects of angular momentum and close intermolecular interactions // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1998. V. 6. P. 615-626.
2. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C. Modification of the Robert–Bonamy formalism in calculating Lorentzian half-widths and shifts // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2007. V. 103. P. 588-596.
3. Hodges J.T., Lisak D., Lavrentieva N., Bykov A., Sinitsa L., Tennyson J., Barber R.J., Tolchenov R.N. J. Mol. Spectrosc., 249, 86-94 (2008).
4. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitsa L. Semi-empiric approach of the calculation of H₂O and CO₂ line broadening and shifting // Molecular Physics. 2004. V. 102. P. 1653-1658.
5. Стариков В.И., Протасевич А.Е. Аналитическое представление для коэффициентов самоуширения водяного пара / Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98. С. 368-373.
6. 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. N. 2. P. 562-595.
7. Voronin B.A., Lavrentieva N.N., Mishina T.P., Chesnokova T.Yu., Barber M.J., Tennyson J. Estimate of the J'J'' dependence of water vapor line broadening parameters // J. Quant. Spectrosc. Radiat. and Transfer. 2010. V. 111. N 15. P. 2308–2314.

ХОЛОДНЫЕ И ГОРЯЧИЕ ПОЛОСЫ СОСТОЯНИЙ (023)/(122)/(400) МОЛЕКУЛЫ ОЗОНА

А. Barbe¹, С.Н. Михайленко²

¹ Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 7331, UFR Sciences Exactes et Naturelles, BP 1039 - 51687 Reims Cedex 2, France; e-mail: Alain.Barbe@univ-reims.fr

² Институт оптики атмосферы из В.Е. Зуева СО РАН, 1, площадь академика Зуева, Томск 634021, Россия; e-mail: semen@iao.ru

Ключевые слова: молекула озона; ИК поглощение; колебательно-вращательная идентификация

Более 1120 частот переходов полос $2\nu_2+3\nu_3$ и $\nu_1+2\nu_2+2\nu_3$ молекулы $^{16}\text{O}_3$ с максимальными значениями вращательных чисел $J = 50$ и $K_a = 15$ обработаны со средне квадратичной невязкой $rms = 0.0028 \text{ см}^{-1}$. 350 интенсивностей линий двух полос с $J_{max} = 40$ были использованы для определения параметров эффективных дипольных моментов переходов. Полученные параметры использованы для генерации списков линий холодных $2\nu_2+3\nu_3$ и $\nu_1+2\nu_2+2\nu_3$ и горячих $2\nu_2+3\nu_3-\nu_2$ и $\nu_1+2\nu_2+2\nu_3-\nu_2$ полос в диапазонах 4265 – 4455 и 3560 – 3755 см^{-1} соответственно. Результаты расчётов помещены в банк спектроскопической информации S&MPO (<http://smpo.iao.ru> и <http://smpo.univ-reims.fr/>).

Ранее, спектр поглощения молекулы $^{16}\text{O}_3$ в области 4300 см^{-1} исследовался в работах [1, 2]. В работе [1] проведена идентификация наиболее сильных линий ($S_{RV} > 1 \times 10^{-25} \text{ см/молекулу}$) полосы $2\nu_2+3\nu_3$. Для описания вращательной структуры состояния (023) ($E_{VIB} = 4346.7 \text{ см}^{-1}$) учитывалось кориолисово взаимодействие с состояниями (122) ($E_{VIB} = 4390.5 \text{ см}^{-1}$) и (400) ($E_{VIB} = 4369.6 \text{ см}^{-1}$). Точность описания 150 уровней энергии состояния (023) составила $rms = 0.002 \text{ см}^{-1}$. Полученные в работе наборы параметров гамильтониана и эффективного дипольного момента позволили авторам сгенерировать список линий полосы $2\nu_2+3\nu_3$ с максимальными вращательными числами $J = 35$ и $K_a = 11$.

В работе [2] проведена идентификация слабых линий полосы $2\nu_2+3\nu_3$ ($J = 45$ и $K_a = 13$) и впервые идентифицированы линии полосы $\nu_1+2\nu_2+2\nu_3$ до $J = 51$ и $K_a = 8$. Модель гамильтониана в [2] использовалась такая же, как и в [1]. Ввиду существенного увеличения диапазона вращательных чисел описываемых уровней энергии, точность их описания составила $rms = 0.003 \text{ см}^{-1}$. Полученная в работе информация об интенсивностях линий полосы $\nu_1+2\nu_2+2\nu_3$ позволила получить значения параметров момента перехода для этой полосы. По

утверждениям авторов работы [2], ими был сгенерирован список линий двух полос с отсечкой по интенсивности $S_{RV\ min} = 8 \times 10^{-27}$ см/молекулу и максимальными значениями $J = 62$ и $K_a = 13$.

Стимулом к проведению данного исследования явилось то, что списки линий работ [1, 2] (частоты и интенсивности переходов) недоступны. В то же время, попытки расчёта спектра по значениям спектроскопических параметров, приведённых в [1, 2] не приводят к удовлетворительным результатам (в пределах точности, заявленной авторами указанных работ). Анализ имеющихся зарегистрированных спектров поглощения озона в указанной области (см., например, [3]), показывает, что уверенно могут быть определены параметры и, соответственно, проведена идентификация линий с интенсивностями $S_{RV} \geq 3 \times 10^{-26}$ см/молекулу. В настоящей работе был проведён критический анализ экспериментальных данных, полученных в работе [2], исправлен ряд выявленных ошибок в идентификации линий, исключены из обработки ошибочные данные, идентифицированы некоторые из пропущенных ранее линий.

В качестве модели эффективного гамильтониана была выбрана та же самая модель, что и в работах [1, 2]: три взаимодействующих состояния (023), (400) и (122). Схема резонансных взаимодействий включала два кориолисовых взаимодействия (023) \leftrightarrow (122) и (023) \leftrightarrow (400) и ангармонический резонанс (122) \leftrightarrow (400). Ввиду того, что для состояния (400) имелся лишь один вращательный уровень $E_{17\ 4\ 14} = 4547.515$ см⁻¹, то для этого состояния, в процессе решения обратной задачи, варьировались только колебательный центр и вращательные постоянные. Для состояний (023) и (122) в дополнение к этим параметрам варьировались все квартичные (Δ , δ) и часть секстичных (H) параметров центробежного искажения. В обработку включались лишь частоты с указанным выше ограничением на интенсивность соответствующего перехода ($S_{RV} \geq 3 \times 10^{-26}$ см/молекулу). В результате, имеющийся набор из 1123 частот переходов с максимальными значениями вращательных чисел $J = 50$ и $K_a = 15$ удалось описать со средне квадратичным отклонением $rms = 0.0028$ см⁻¹, что несколько лучше, чем в работе [2]. Для шести частот переходов отклонения $d\nu = \nu^{\text{эксп}} - \nu^{\text{выч}}$ превысили величину 0.01 см⁻¹. Максимальное отклонение $d\nu = 0.0127$ см⁻¹ наблюдается для перехода $34_{3\ 32} - 35_{3\ 33}$ полосы $2\nu_2 + 3\nu_3$. Полученные параметры гамильтониана помещены в систему S&MPO “Спектроскопия и молекулярные свойства озона” [4].

Обработка интенсивностей линий 350 сравнительно изолированных линий позволила определить параметры эффективных моментов переходов двух указанных выше полос, также доступных в системе S&MPO [5]. Полученные параметры достаточно близки (в пределах ошибок их определения) в сравнении с ранее опубликованными (см., например, [2]). Заметим,

что в работе [2] параметр μ_4 полосы $\nu_1+2\nu_2+2\nu_3$, по всей видимости, ошибочно заявлен как параметр μ_5 .

Полученные параметры [4, 5] были использованы для расчёта полного спектра полос (023)/(122)/(400) – (000) с $J_{max} = 52$, $K_{a max} = 16$ и $S_{RV min} = 3 \times 10^{-26}$ см/молекулу. Полученный список более чем 1900 переходов помещён в систему S&MPO [6]. Заметим, что интегральная интенсивность полосы $\nu_1+2\nu_2+2\nu_3$ в нашем расчёте более чем на 25% ниже соответствующего значения в работе [2]. На рисунке 1 показана стик-диаграмма линий поглощения молекулы $^{16}\text{O}_3$ в диапазоне 4200 – 4500 cm^{-1} представленных в банках S&MPO и HITRAN-2012 [7].

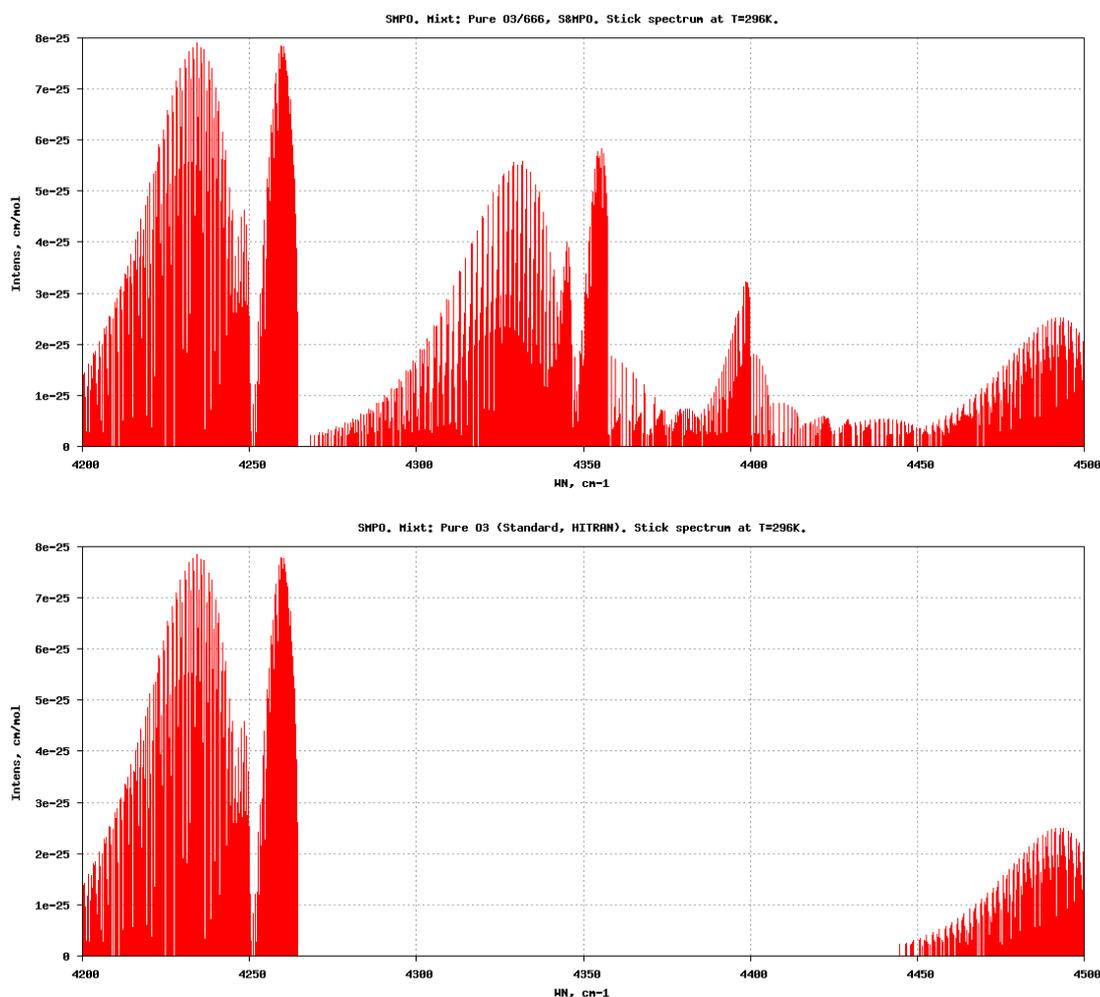


Рисунок 1. Расчётный спектр поглощения молекулы $^{16}\text{O}_3$ между 4200 и 4500 cm^{-1} в банке данных S&MPO (верхняя панель) и базе HITRAN-2012 (нижняя панель)

Использование параметров гамильтониана [4] и параметров эффективных моментов переходов полос $\nu_2+3\nu_3$ и $\nu_1+\nu_2+2\nu_3$ [8], позволило впервые рассчитать параметры линий горячих полос $2\nu_2+3\nu_3-\nu_2$ и $\nu_1+2\nu_2+2\nu_3-\nu_2$ в диапазоне 3560 – 3755 cm^{-1} [9]. Сравнение качества моделирования спектра поглощения озона около 3745 cm^{-1} с использованием двух

банков данных, S&MPO (верхняя панель) и HITRAN-2012 (нижняя панель), с учётом и без учёта двух выше указанных полос соответственно, показано на рисунке 2.

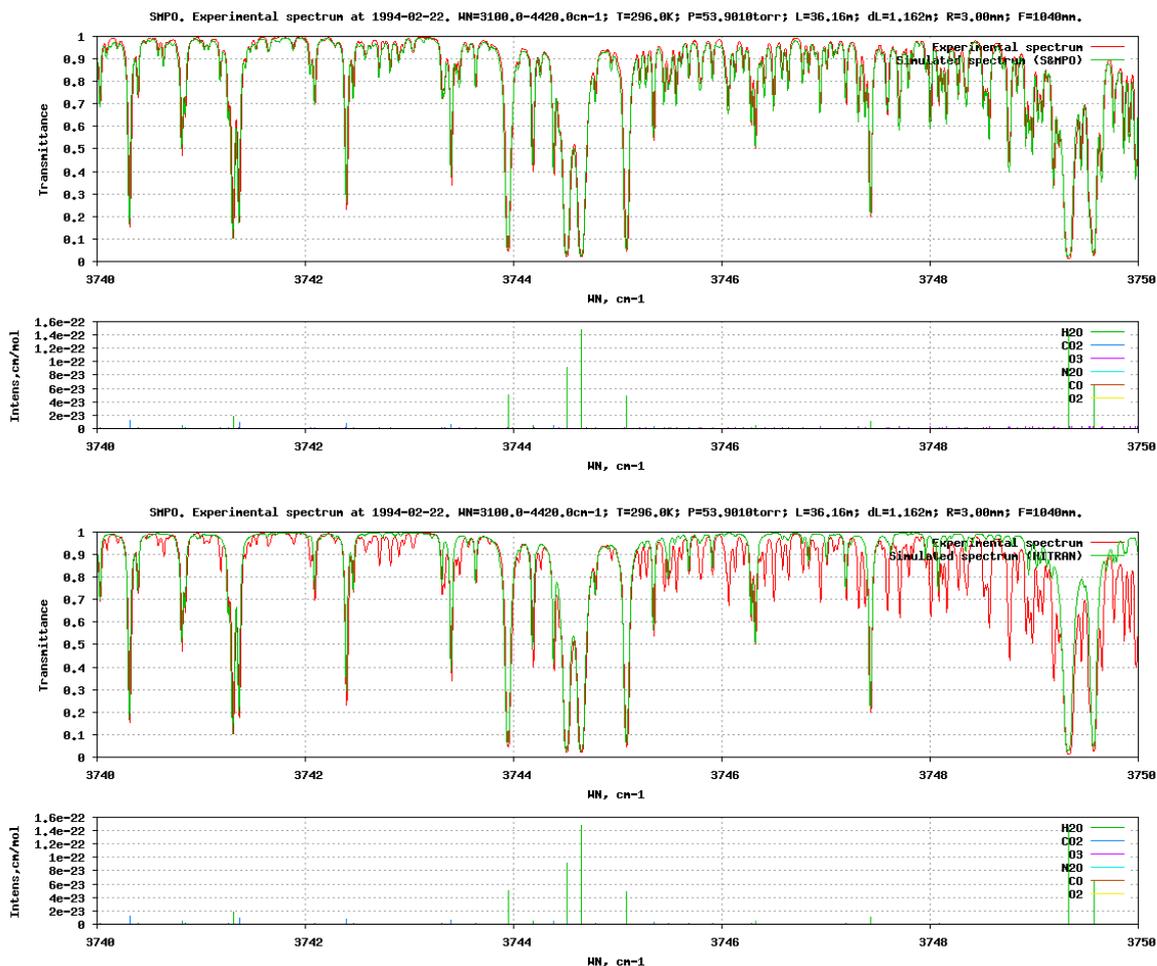


Рисунок 2. Сравнение экспериментального спектра поглощения молекулы $^{16}\text{O}_3$ (красный цвет) с расчётным (зелёный цвет) около 3745 см^{-1} по данным S&MPO (верхняя панель) и HITRAN-2012 (нижняя панель)

Литература

1. Barbe A., Bouazza S., Plateaux J.J. The $3\nu_3+2\nu_2$ band of ozone: line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 162. № 2. P. 335-341.
2. Sulakshina O.N., Barbe A., De Backer-Barilly M.-R., Tyuterev V.I.G. Analysis of the 4300 см^{-1} region of ozone: interactions between 122 and 023 states // Proc. of SPIE. 2007. V. 6580. P. 658004.
3. <http://smmpo.iao.ru/1224x665/ru/exp/data/>
4. <http://smmpo.iao.ru/1224x665/ru/lev/par/1/15/>
5. <http://smmpo.iao.ru/1224x665/ru/tran/par/1/15-0/>
6. <http://smmpo.iao.ru/1224x665/ru/tran/bands/1/15-0/>
7. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F. et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // JQSRT. 2013. V. 130. P. 4-50.
8. Mikhailenko S., Barbe A., Tyuterev V.I.G. Extended analysis of line positions and intensities of ozone bands in the $2900 - 3400\text{ см}^{-1}$ region // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 215. № 1. P. 29-41.
9. <http://smmpo.iao.ru/1224x665/ru/tran/bands/1/15-2/>

МОДОВАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ D₂O
В ОБЛАСТИ 2N ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПЕРВОГО РОДА

Л.Н. Сеница, А.Б. Сухов, А.А. Луговской

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

Исследованы спектры поглощения жидкой воды D₂O в области 4400–5600 см⁻¹ в диапазоне температур –10 ... +20 °С. Полоса поглощения разложена на составляющие моды, центры которых (I) 4570, (II) 4770, (III) 4930 и (IV) 5100 см⁻¹. Показано, что фазовый переход наблюдается в виде перераспределения модовой структуры полосы поглощения. В спектре воды в жидком состоянии присутствуют моды (II), (III) и (IV), тогда как в спектре льда регистрируются моды (I), (II) и (III). Таким образом, появление упорядоченной кристаллической решетки характеризуется появлением низкочастотной и исчезновением высокочастотной составляющих полосы поглощения воды в диапазоне 4400–5600 см⁻¹.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ D₂O В АЭРОГЕЛЕ SiO₂ С ОБРАБОТАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

А.А. Луговской^{1,2}, Л.Н. Сеница^{1,2}

¹*Институт Оптики Атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН, 634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

²*Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 36*

Laa@iao.ru, sln@asd.iao.ru

Ключевые слова: спектр поглощения воды, аэрогель, Фурье-спектроскопия.

Аннотация.

Зарегистрированы спектры поглощения D₂O сорбированной на стенках нанопористого SiO₂ аэрогеля в спектральном диапазоне 4200...5400 см⁻¹. Опытный образец аэрогеля сначала был подвергнут длительной вакуумизации с последующим напуском насыщенных паров D₂O, после чего были проведены кратковременная откачка пор, сопровождавшаяся продуванием сухим азотом, и повторный напуск насыщенных паров. В результате, по зарегистрированным спектрам поглощения выявлены изменения гидрофильных свойств стенок нанопор, вызванные модернизацией поверхности в присутствии азота.

Введение

Кластеры воды играют чрезвычайно важную роль во многих сферах жизни планеты: атмосферных, биологических и химических процессах, поэтому диагностика связанности воды в жидкой фазе и в нанопорах становится задачей первостепенной важности при решении многих технологических и биологических задач [1,2]. В данной работе зарегистрированы спектры поглощения D₂O сорбированной на стенках нанопористого SiO₂ аэрогеля в спектральном диапазоне 4200...5400 см⁻¹. Опытный образец аэрогеля сначала был подвергнут длительной вакуумизации с последующим напуском насыщенных паров D₂O, после чего были проведены кратковременная откачка пор, сопровождавшаяся продуванием сухим азотом, и повторный напуск насыщенных паров. В результате, по зарегистрированным спектрам поглощения выявлены изменения гидрофильных свойств стенок нанопор, вызванные модернизацией поверхности в присутствии азота.

Эксперимент

Для регистрации спектра поглощения использовался Фурье-спектрометр Bruker IFS-125M (далее FTR) с KBr светоделителем. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа мощностью 20Вт. На протяжении всего эксперимента температура и влажность в помещении поддерживались $25(\pm 0.5)^\circ\text{C}$ и $65(\pm 0.5)\%$ соответственно.

Образец аэрогеля был помещен в вакуумную кювету с окнами из ИК кварца так, что весь объем кюветы оказался заполненным. Перед измерениями поры вакуумизировались в течение 7 дней. При постоянной работе насоса происходит охлаждение образца, что приводит к замораживанию воздуха внутри нанопор. Для решения этой проблемы включение насоса производилось 4 часовыми циклами (4 часа через 4 часа). За время отсутствия откачки температура поверхности возвращалась к комнатной.

После окончания откачки проводилось два цикла измерений спектра поглощения D_2^{16}O сорбированной на стенках пор аэрогеля в диапазоне $3600\text{--}4800\text{ см}^{-1}$ с разрешением 10 см^{-1} .

1 цикл.

Кювета присоединялась к емкости, содержащей жидкую дегазированную D_2O . При температуре $T=296\text{K}$ давление насыщенных паров в системе составило 33 мБар. Предельное время регистрации обусловлено испарением жидкого азота из камеры охлаждения фотоприемника. В течение 1 недели напуска зарегистрировано 8 спектров.

2 цикл

Тот же образец был подвергнут кратковременной откачке. В результате в спектре поглощения аэрогеля пропала полоса и вращательная и колебательная составляющие спектра поглощения D_2O . Подготовленный таким способом образец был обработан сухим азотом при давлении 340 мБар в течение 4 часов и снова вакуумизирован. Последующий напуск паров D_2O проводился на протяжении 8 часов при давлении 33 мБар. В процессе напуска зарегистрировано 8 спектров.

Результаты

Поверхность мезопористой силикатной матрицы содержит большое количество Si-OH связей, т.е. доступных гидроксильных групп. Этим объясняется высокая гидрофильность аэрогеля. В открытой среде такая структура хемосорбирует воду, образуя силанольные группы $\text{Si}(\text{OH})_2$ и SiOH [3,4]. Кроме того, переплетаясь кремниевые волокна образуют сеть менисков, насыщение водой которых будет описываться уравнением Кельвина.

Известно, что при длительной вакуумизации мезопористого кремниевого образца внутренняя поверхность пор становится гидрофобной. Свойство гидрофильности возвращается при длительном выдерживании образца на открытом воздухе.

Предварительная откачка образца продолжалась в течение недели, после чего (1 цикл) в аэрогеле было создано давление $P=33$ мБар паров D_2O . В первом же зарегистрированном спектре наблюдалось поглощение сорбированной D_2O (рис.1а, кривая 1). Интенсивность этой полосы поглощения при напуске быстро достигла насыщения и далее не изменялась (рис.1а, кривая 2). Процесс определяется уравнением Кельвина, которое и объясняет наблюдаемое насыщение. Центр полосы смещен в высокочастотную область относительно поглощения жидкой D_2O (рис.1а, кривая 3), из чего следует, что молекулы находятся в менее связанном состоянии, чем в жидкой воде [5]. Однако центр не только смещен, но и несколько растянут – свой вклад вносит поглощение капиллярной D_2O , накопившейся в менисках, образованных переплетением кремниевых волокон.

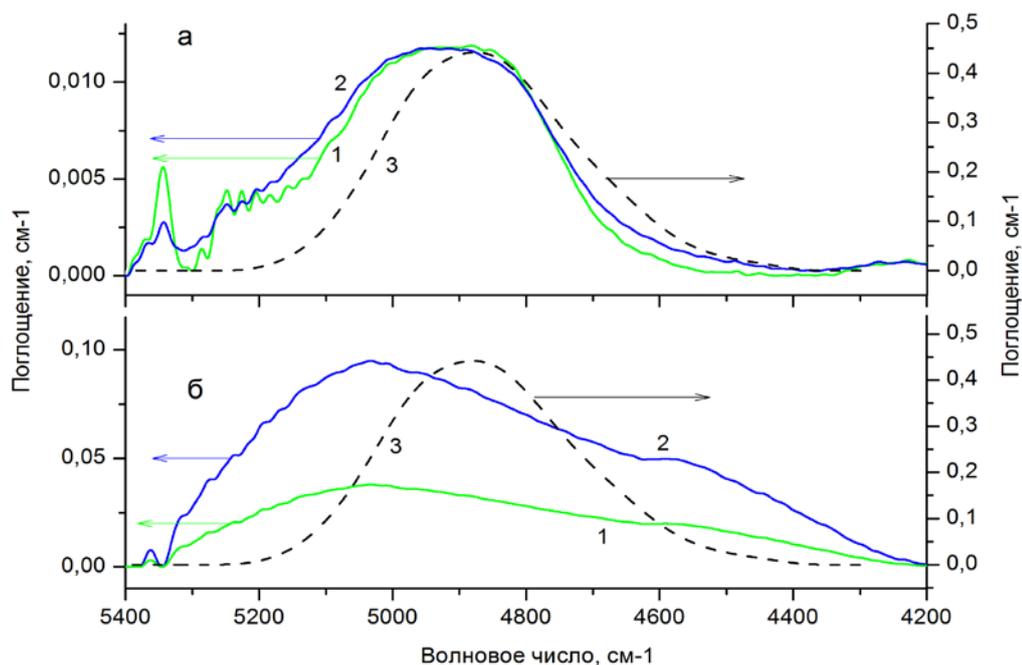


Рисунок 1. Спектры поглощения жидкой D_2O (3) и D_2O в порах аэрогеля а) динамика спектра (1)...(2) при напуске до обработки азотом; б) динамика спектра (1)...(2) при напуске после обработки азотом

Кратковременная вакуумизация образца аэрогеля без термообработки приводит к удалению жидкой фракции воды из менисков и частичной десорбции с поверхности.

Далее производился напуск сухого азота (цикл 2). Согласно работе [6] длительное взаимодействие воздуха с поверхностью мезопористого аэрогеля придает ей свойство гидрофильности. Появляются свободные гидроксильные группы, готовые образовывать

химическую связь с молекулами D₂O. В данном случае, зарегистрированные в течение 8 часов спектры поглощения значительно разнятся как по форме полосы поглощения D₂O, так и по интенсивности. На рис.1б представлены спектры поглощения, зарегистрированные через 4 (кривая 1) и 8 (кривая 2) часов напуска паров D₂O в образец. Центр полосы смещен в высокочастотную область относительно жидкой воды, что говорит о большом количестве молекул не связанных водородной связью. Величина поглощения на порядок больше по сравнению с измеренной в цикле 1 и быстро увеличивается со временем напуска паров. Таким образом, сорбентом заполняются не только мениски, но и вся внутренняя поверхность пор аэрогеля.

Мы можем сделать вывод, что обработка поверхности образца значительно изменяет широкополосное поглощение адсорбированной воды:

1. Интенсивность D₂O полосы поглощения 2ν перераспределяется по частоте.
2. Аэрогель изменяет свои гидрофильные свойства: гидрофобный материал после обработки поверхности с азотом приобретает свойство гидрофильности. Это проявляется в том, что количество адсорбированной воды в течение 4 часов напуска превышает количество адсорбированной в течение 100 часов воды на поверхности необработанного SiO₂.

Анализ структуры полосы показывает перераспределение поглощения по частоте с возникновением дополнительных составляющих. Это указывает на увеличение количества связанных водородными связями молекул воды при обработке поверхности SiO₂ азотом.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №12-02-31124_мол_а

Список литературы

1. A.A. Gaidash, L.N. Sinita, O.A. Babenko, A.A. Lugovskoy, Nanoporous Structure of BoneMatrix at Osteoporosis from Data of Atomic ForceMicroscopy and IR Spectroscopy, Journal of Osteoporosis, 2011 (2011), 162041.
2. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, in Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding, Wiley, NewYork, 1997
3. Ю.Н. Харжеев, Использование аэрогеля диоксида кремния в черенковских счетчиках, Физика элементарных частиц и атомного ядра, 39 (2008), №1, 271-325.
4. Liyama T. Horikawa, D.D. Do, D. Nicholson, Capillary condensation of adsorbates in porous materials, Advances in Colloid and Interface Science, 169 (2011), 40–58.
5. L. N. Sinita and A. A. Lugovskoy, Dynamic Registration of the Absorption Spectrum of Water in the SiO₂ Nanopores in High Frequency Range, J. Chem. Phys.,133(2010), 204506.
6. Е.Н. Лукьянова, С.Н. Козлов, Особенности электропереноса в нанопористом кремнии и оксиде кремния с адсорбированной водой, Письма в ЖТФ, 27(2001), №11, 1-6.

RKR–ПОТЕНЦИАЛ ИЗОТОПИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ МОЛЕКУЛЫ СО

Г.И. Величко¹, С.Н. Михайленко^{2,3}

¹ Тюменский архитектурно-строительный университет, ул. Луначарского, 2, Тюмень 625001, Россия; e-mail: tivel@list.ru

² Институт оптики атмосферы из В.Е. Зуева СО РАН, 1, площадь академика Зуева, Томск 634021, Россия; e-mail: semen@iao.ru

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050 Томск, Россия

Ключевые слова: молекула СО; изотопологи; *RKR*–потенциал; параметры потенциала

Поворотные точки *RKR*–потенциала рассчитаны для девяти изотопических модификаций молекулы оксида углерода вплоть до колебательного состояния с $v = 41$. Расчет основывался на недавно полученных (2011г) значениях коэффициентов Данхэма. Для основного изотополога $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ определены параметры разложения потенциала в ряд по $(r - r_e) / r_e$.

Широко известный в спектроскопии двухатомных молекул полуклассический метод Rydberg–Klein–Rees’a (*RKR*) позволяет произвести поточечное построение внутримолекулярного потенциала через спектроскопические параметры. Последние опубликованные расчеты *RKR*–потенциала для СО были выполнены в 1982 и 1996 гг [1, 2]. Мы предприняли определение поточечного потенциала на основе новых значений спектроскопических параметров из [3], следуя подходу [4].

Минимальное r_{\min} и максимальное r_{\max} межъядерное расстояние в состояниях с колебательной энергией E_{v_0} определяется [1, 4] как

$$r_{\min} = C \left[\left(f^2 + \frac{f}{g} \right)^{1/2} - f \right] \quad \text{и} \quad r_{\max} = C \left[\left(f^2 + \frac{f}{g} \right)^{1/2} + f \right],$$

где $f = \int_{v_{\min}}^v \frac{dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}}$, $g = \int_{v_{\min}}^v \frac{B(v') dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}}$, $C^2 = \frac{h}{8\pi^2 c \mu}$, колебательная энергия

$G(v) = Y_{00} + Y_{10} \left(v + \frac{1}{2} \right) + Y_{20} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$ и вращательная постоянная

$B(\nu) = Y_{01} + Y_{11}\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + Y_{21}\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots$, h – постоянная Планка, c – скорость света и μ – приведённая масса молекулы. Y_{mj} – коэффициенты Данхэма, значения которых взяты из работы [3]. Величина коэффициента Y_{00} для каждого изотополога рассчитывалась по приближенной формуле

$$Y_{00} = 0.25 \left[Y_{20} + Y_{01} \left(\frac{Y_{11}Y_{10}}{6Y_{01}^2} - 1 \right)^2 \right].$$

Поточечные потенциалы были получены для девяти изотопических модификаций окиси углерода: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{14}\text{C}^{18}\text{O}$, вплоть до колебательного уровня $\nu = 41$. В таблице 1 приведены значения потенциала и поворотные точки для основного изотополога $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. На рисунке 1 представлены потенциальные кривые для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$. Уровень с энергией $E_{\nu=10,0} \approx 21\,300 \text{ см}^{-1}$ находится примерно в точке перегиба внешней ветви потенциальной кривой.

С целью получения аналитического вида потенциала молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ была проведена его аппроксимация полиномом

$$V = a_0 z^2 \left(1 + \sum_1^n a_i z^i \right). \quad (1)$$

$z = \frac{r - r_e}{r_e}$, r – межъядерное расстояние, r_e – равновесное межъядерное расстояние.

Использовалось значение $r_e = 1.128323195 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, полученное из равновесной вращательной постоянной $B_e \approx Y_{01}$.

Поскольку полиномиальное по r представление потенциала не описывает с высокой точностью высоковозбужденные колебательные состояния [5] и, как было отмечено выше, колебательный уровень $\nu = 10$ соответствует точке перегиба потенциальной кривой (см. рисунок 1), то для аналитического представления потенциала использовалась лишь нижняя часть кривой, соответствующая состояниям $\nu < 11$.

При получении аналитического вида потенциала (1) менялась степень n полинома, лучшие характеристики подгонки были получены при $n = 8$ по 22-м нижним точкам потенциала.

Параметры аналитического представления потенциала (1) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ показаны в таблице 2. На рисунке 2 показан аппроксимированный потенциал (верхняя панель рисунка) и разница между RKR и аппроксимированными значениями потенциала (нижняя панель рисунка). Видно, что

разница не превышает значения 0.001 см^{-1} при значениях потенциала от ~ 1100 до $21\,300 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, относительная ошибка аппроксимации не превышает значения 3×10^{-6} и является наибольшей для нижних колебательных уровней $\nu = 0$ и 1. Параметры таблицы 2 могут быть использованы для расчета спектроскопических и термодинамических характеристик оксида углерода.

Таблица 1. Колебательные уровни энергии и поворотные точки потенциала молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.

ν	$E_{\nu 0}, \text{ см}^{-1}$	$r_{\min}, \text{ \AA}$	$r_{\max}, \text{ \AA}$	ν	$E_{\nu 0}, \text{ см}^{-1}$	$r_{\min}, \text{ \AA}$	$r_{\max}, \text{ \AA}$
0	1081.7760	1.0833078	1.1787717	21	40626.7907	0.9083636	1.6130734
1	3225.0471	1.0534206	1.2196126	22	42229.8050	0.9050740	1.6305148
2	5341.8382	1.0342205	1.2498879	23	43807.9915	0.9019221	1.6480152
3	7432.2151	1.0193936	1.2759136	24	45361.4302	0.8988988	1.6655892
4	9496.2453	1.0071129	1.2995196	25	46890.1986	0.8959960	1.6832511
5	11533.9982	0.9965458	1.3215411	26	48394.3720	0.8932063	1.7010144
6	13545.5446	0.9872305	1.3424427	27	49874.0223	0.8905231	1.7188925
7	15530.9573	0.9788794	1.3625147	28	51329.2181	0.8879406	1.7368985
8	17490.3106	0.9712996	1.3819529	29	52760.0238	0.8854532	1.7550456
9	19423.6804	0.9643541	1.4008974	30	54166.4994	0.8830560	1.7733470
10	21331.1442	0.9579417	1.4194524	31	55548.6995	0.8807446	1.7918159
11	23212.7810	0.9519850	1.4376984	32	56906.6729	0.8785147	1.8104661
12	25068.6710	0.9464235	1.4556987	33	58240.4620	0.8763626	1.8293116
13	26898.8959	0.9412089	1.4735061	34	59550.1020	0.8742849	1.8483668
14	28703.5381	0.9363017	1.4911630	35	60835.6202	0.8722782	1.8676471
15	30482.6812	0.9316692	1.5087059	36	62097.0351	0.8703397	1.8871683
16	32236.4094	0.9272841	1.5261659	37	63334.3558	0.8684667	1.9069472
17	33964.8072	0.9231233	1.5435700	38	64547.5809	0.8666566	1.9270018
18	35667.9596	0.9191667	1.5609425	39	65736.6974	0.8649071	1.9473512
19	37345.9514	0.9153978	1.5783044	40	66901.6802	0.8632160	1.9680158
20	38998.8671	0.9118010	1.5956754	41	68042.4905	0.8615813	1.9890178

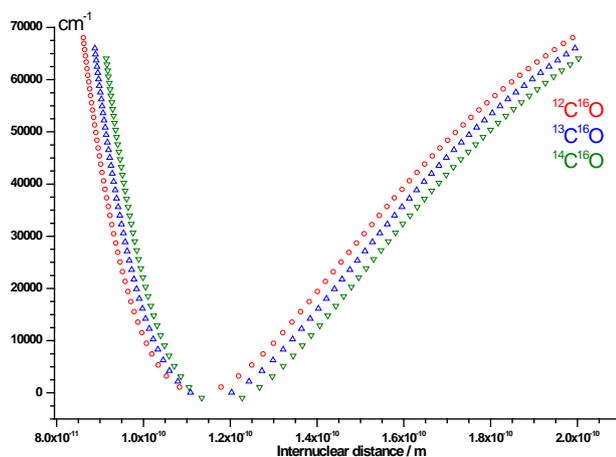


Рисунок 1. RKR-потенциал трех изотопических модификаций CO. Для наглядности точки $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ смещены по горизонтальной оси на 2.5×10^{-12} м и 5×10^{-12} м, и по вертикальной оси на -1000 см^{-1} и -2000 см^{-1} , соответственно.

Таблица 2. Параметры аналитического представления потенциала молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

a_0, cm^{-1}	609451.25(12)	a_5	-7.640(16)
a_1	-2.6971579(14)	a_6	7.648(33)
a_2	4.506457(39)	a_7	-7.20(34)
a_3	-5.97153(25)	a_8	4.86(63)
a_4	7.0293(22)		

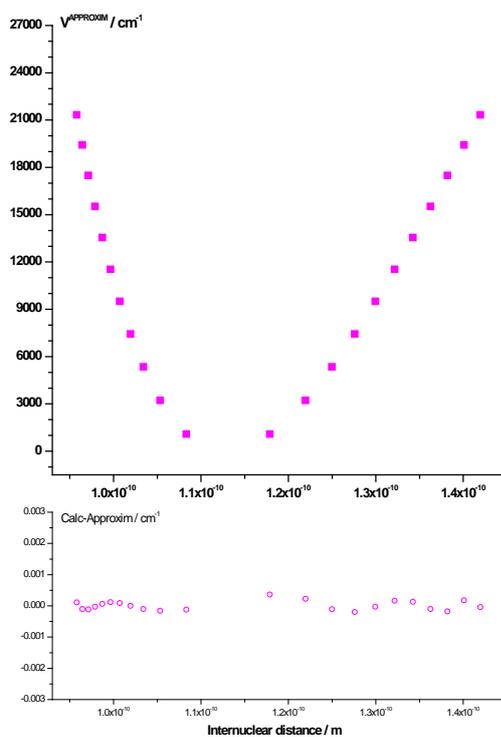


Рисунок 2. Восстановленный по (1) потенциал $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.

Литература

1. Chackerian C., Goorvitch D. Rydberg-Klein-Rees $^1\Sigma^+$ potential curve turning points for the isotopes of carbon monoxide // NASA-TM-84266. 1982. P. 1-18.
2. Suresh Chandra, Maheshwari U.V., Sharma A.K. RKR potential-energy curve for diatomic molecules // Indian J. Pure & Appl. Phys. 1996. V. 34. № 12. P. 925-928.
3. Velichko T.I., Mikhailenko S.N., Tashkun S.A. Global multi-isotopologue fit of measured rotation and vibration-rotation line positions of CO in $X^1\Sigma^+$ state and new set of mass-independent Dunham coefficients // JQSRT, 2012. V. 113. № 13. P. 1643-1655.
4. Kirschner S.M., Watson J.K.G. RKR potentials and semiclassical centrifugal constants of diatomic molecules // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 47. № 2. P. 234-242.
5. Величко Т.И., Тютюрев В.Г. Влияние формы аппроксимирующего потенциала на расчет колебательных уровней двухатомных молекул. // Известия ВУЗов. Физика. 1983. № 11. С. 3-7.

ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ, ВЫЗВАННАЯ СТОЛКНОВЕНИЯМИ С РАЗЛИЧНЫМИ БУФЕРНЫМИ ГАЗАМИ (N₂, He И Ar)

Т.М. Петрова¹, А.М. Солодов¹, А.А. Солодов¹, В.И.Стариков²

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск, 634021, Россия

²Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск,

Юргинский технологический институт, г.Юрга, 652055, Россия

tanja@iao.ru, solodov@iao.ru, asolodov@iao.ru, vstarikov@yandex.ru

В работе проведены исследования явления интерференции для четырех пар линий поглощения молекулы воды, уширенных давлением азота, гелия и аргона: две пары линий, принадлежащих полосе ν_2 и две пары, принадлежащих полосе $\nu_1+\nu_2+\nu_3$. Данные о последних двух парах линий получены из анализа спектров поглощения молекулы воды, зарегистрированных с помощью Фурье-спектрометра в диапазоне 8000–9000 см⁻¹ со спектральным разрешением 0.01 см⁻¹. Проведено сравнение экспериментальных и вычисленных значений параметров уширения (коэффициентов уширения и сдвига, недиагональных элементов матрицы рассеяния).

Ключевые слова: коэффициенты уширения и сдвига, молекула воды, Фурье-спектрометр

Эффект интерференции линий был обнаружен и хорошо исследован для таких молекул, как CO₂, NH₃, CH₄. Для молекулы воды в настоящее время известны только несколько работ, в которых экспериментально наблюдалось явление интерференции линий. Так в работах [1, 2] интерференция линий наблюдалась для некоторых пар переходов в полосах поглощения ν_2 и $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ H₂O. В данной работе представлены экспериментальные и теоретические исследования параметров интерферирующих линий поглощения молекулы воды в присутствии гелия, аргона и азота.

Измерения спектра поглощения водяного пара в области 8000-9000 см⁻¹, уширенного давлением гелия аргона и азота, были выполнены в Институте оптики атмосферы СО РАН с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR. В качестве излучателя в спектрометре использовался вольфрамовый источник света, регистрация излучения осуществлялась с помощью InSb детектора, охлаждаемого жидким азотом. Многоходовая оптическая кювета Thermo Electron с базой 20 см, позволяющая получить длину оптического пути до 10 м, размещалась внутри кюветного отделения спектрометра. Давление буферного газа гелия варьировалось от 0 до 3000 мбар, аргона и азота – до 1000 мбар. Определение параметров производилось, как и в работах [2, 3] по стандартной методике: На первой стадии определялось параметры линий поглощения молекулы воды для каждого давления буферного газа (положение центра линии, полуширина). Затем для каждой спектральной линии строился

график зависимости положения центра линии поглощения от давления буферного газа и производилась аппроксимация этой зависимости линейной функцией. Эта последняя процедура позволяла получить значения коэффициентов уширения и сдвига центров линий H_2O . На рисунке 1 приведен пример такой обработки. Для большинства линий наблюдается линейная зависимость полуширины и сдвига центра линии от давления.

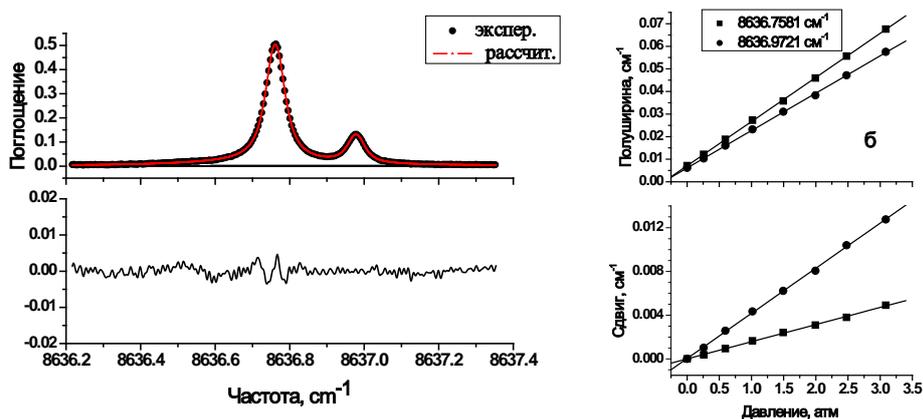


Рисунок 1. Фрагмент Фурье- спектра поглощения молекулы воды в присутствии гелия (давление воды 10 мбар, гелия – мбар) в области 8636 –8637.–а, зависимости полуширины и сдвига центра двух близкорасположенных линий поглощения от давления гелия –б.

Для некоторых дублетных линий наблюдается значительное отличие между экспериментальными и рассчитанными значениями. Один из примеров таких линий приведен на рисунке 2: наблюдается значительное отклонение как в области, близкой к центру линии поглощения, а так же и в их крыльях. Кроме того, зависимость сдвига центра линии от давления гелия не является линейной.

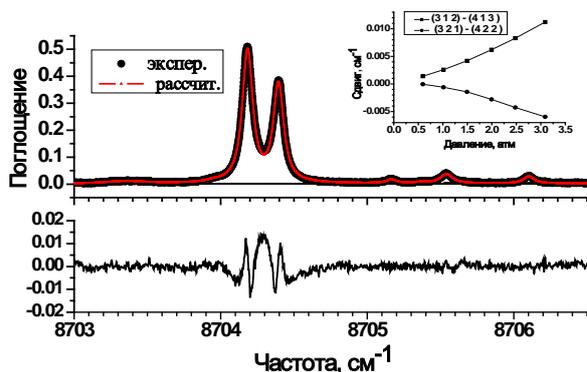


Рисунок 2. Экспериментальные и рассчитанные контуры интерферирующих линий поглощения H_2O и соответствующие разности между рассчитанными и экспериментальными значениями, для расчетов использовался Фойгтовский контур.

Для определения параметров подобных линий нами использовалась предложенная Розенкранцем модификация формы линии [4], учитывающая эффект интерференции в первом приближении по давлению с помощью дополнительного параметра для каждой линии (См. рисунок 3). В исследуемой спектральной области было обнаружено две пары интерферирующих линий поглощения H_2O .

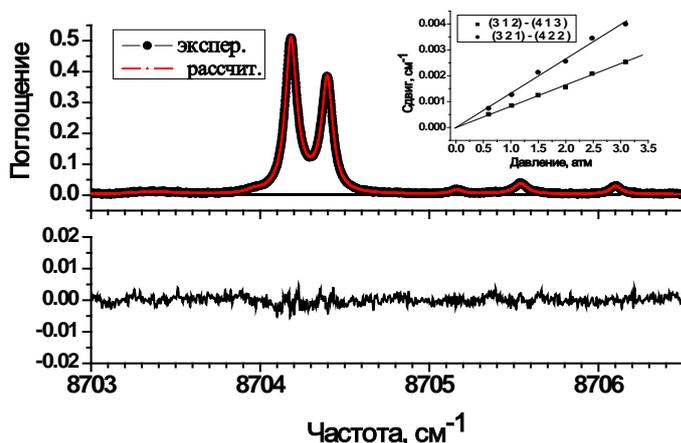


Рисунок 3. Экспериментальные и рассчитанные контуры интерферирующих линий поглощения H_2O и соответствующие разности между рассчитанными и экспериментальными значениями, для расчетов использовался контур Розенкранца

Расчеты недиагональных матричных элементов $W_{n,m}$ релаксационной матрицы W , определяющие перекрытия линий, проведены по схеме, предложенной Черкасовым [5, 6]. В случае уширения линий азотом матричные элементы $W_{n,m}$ определялись по формуле

$$W_{n,m} = \frac{nv_0}{c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_{b_0}^{\infty} b db S_2(n, m/b), \quad (1)$$

в которой $S_2(n, m/b)$ – матричные элементы матрицы рассеяния (функции прерывания), b – прицельный параметр, v_0 – средняя относительная скорость взаимодействующих молекул, а все остальные обозначения стандартны. Нижний предел интегрирования b_0 определялся из условия $S_2(n, n/b) = 1.0$. При расчете функции $S_2(n, m/b)$ был учтен один вклад из межмолекулярного потенциала взаимодействия, связанный с диполь-квадрольным взаимодействием в системе H_2O-N_2 , так что в (1) $S_2(n, m/b) = {}^{1,2}S_2^{middle}(n, m/b)$.

Расчеты матричных элементов $W_{n,m}$ для перекрывающихся линий молекулы H_2O в случае их уширения одноатомными газами проводились по формуле

$$W_{n,m} = \frac{nv_0}{c} \int_{r_0}^{\infty} r_c dr_c De^{-S_2(n, n/r_c)} \cdot Sinh(S_2(n, m/r_c)), \quad (2)$$

в которой принята кинематическая модель из [7] для расстояния наибольшего сближения $r_c(b)$ между взаимодействующими частицами. При расчете функции $S_2(n, m/r_c) = {}^{1,0}S_2^{middle}(n, m/r_c)$ из (2) учтено 10 слагаемых из межмолекулярного потенциала взаимодействия, который был взят в виде суммы парных модельных потенциалов

$$V = V_{1,2}^{aa} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{d_i}{r_i^{12}} - \frac{e_i}{r_i^6} \right), \quad (3)$$

Вычисленные значения $W_{n,m}$ сильно зависят от би-резонансных функций ${}^{1,0}f_{p'p}(k_1, k_2)$, входящих в функцию ${}^{1,0}S_2^{middle}(n, m/r_c)$ из (2). Аргументы этих функций, k_1 и k_2 , определяются интервалами между нижними i и i' (для k_1) и верхними f и f' (для k_2) колебательно-вращательными состояниями для интерферирующих линий $n = i \rightarrow f$ и $m = i' \rightarrow f'$. В расчетах достигнуто удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для параметров перекрытия линий H_2O в случае их уширения аргоном. Более подробно полученные результаты представлены в работе [8].

Работа поддержана Программой ФИ ОФН РАН, проектом 3.9.7.

Литература

1. Brown L.N., Benner D.C., Devi V.M., Smith M.A.H., Toth R.A. Line mixing in self- and foreign-broadened water vapor at 6 μm // J. Mol. Structure 2005. V.742. P. 111–112.
2. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. Measurements and calculations of He broadening and-shifting parameters of the water vapor transitions of the $v_1+v_2+v_3$ band. //Mol. Phys. 2012. V. 110. P. 2071–2075.
3. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N. Measurements of O_2 -broadening and-shifting parameters of water vapor spectral lines in the second hexad region. //J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P.2291–2297.
4. Rozenkranz P.W. Shape of the 5-mm oxygen band in the atmosphere.// IEEE Trans Antennas Propag. 1975. V.23. P. 498–506.
5. Черкасов М.Р. Теория перекрывающихся линий// Оптика и спектр. 1976. Т.40. 7–13.
6. Черкасов М.Р. Эффекты столкновительной интерференции линий в спектрах типа симметричного волчка // Оптика и спектр. 2009. Т.106. 1-10.
7. Robert D.,Bonamy J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // J.Phys. 1979. V.40. № 10. P. 923–943
8. Petrova T.M, Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Line mixing in some water vapor transitions perturbed by N_2 , Ar and He pressure //// J. Mol. Structure in press

D₂O SELF-BROADENING STUDY IN 2.5 μ

N. Lavrentieva^{1,2}, A. Lugovskoi^{1,2}, L. Sinitsa^{1,2}, A. Sherbakov¹, O. Svetlichny¹

¹*V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, 1, Academician Zuev square 634021, Tomsk, Russia*

²*Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia*

laa@iao.ru, sln@asd.iao.ru

Keywords: confined water; Fourier spectrometer; absorption spectrum; spectral line profiles; line width and shift coefficients

Abstract

The absorption spectra of the D₂O monomer in 3600...4200 cm⁻¹ were recorded using Fourier Transform spectrometer FS-125M at room temperature and pressure of 15 and 33 mbar with spectral resolution of 0.03 cm⁻¹ using 2.5 cm long absorption cell. Strong unblended D₂O lines lying on the wing of the H₂O stretching band were used to determine the line broadening parameters. They were determined from the line profile by Program VxpProfile. The differences between fitted line profiles and experimental ones do not exceed 2%. Registered D₂O lines belong to (011) - (000) and (110) - (000) bands of the second triad. Self-broadening coefficients vary from 0.27 cm⁻¹/atm to 0.445 cm⁻¹/atm and they exceed 3 times the D₂O-N₂ line broadening coefficients in the ν_3 band measured by Rinsland.

Calculations of self-broadening coefficients of the D₂O lines were performed using semiempirical method based on the impact theory of broadening and included the correction factors. The calculated results well agree with experimental data.

1. Introduction

Water confined in nanometer-sized channels is commonly encountered in geological, biological, and industrial systems. Many works have shown that confined water exhibits different properties than bulk water. Investigation of confined water absorption in gas phase appeared in the last 10 years. Experiments have been made for some H₂O transitions within nanoporous alumina [1] and silica gel [2,3]. These studies show that the confinement induces a broadening of the absorption lines, that strongly depends on the pore size.

In the study [2] it was shown that the values of line width resulting from collisions of the molecules with the inner surfaces of the pores, are practically independent of the line for each gas and inversely proportional to the square root of the probed-molecular molar mass. By means of authors this is a strong indication that, for the studied transitions, a single collision of a molecule with a pore surface is sufficient to change its rotational state.

Earlier, it was shown [4] that the spectral displacements of the lines for free gas are more sensitive to the intermolecular interactions than line broadening, and it should be manifested for gas spectra in the pores.

In this paper, we study the «free» D₂O in the gas phase.

2. Experiment

Pressure measurements have been performed by a pressure transducer AIR-20M. The temperature in a 75 m³ measurement room has been stabilized by an air conditioner Midea MSE24HR with an error better than 1 K, permitting long-time (up to 9 days) spectrum measurements.

Registration of the absorption spectrum of water monomer was performed in the 3500...4300 cm⁻¹ region using the Fourier spectrometer Bruker IFS-125M, triangular apodization has been used with spectral resolution of 0.03 cm⁻¹. Error in the D₂O line center measurement was tested by using lines of atmospheric water vapor and was less than 3E-4 cm⁻¹.

Since the Fourier Transform spectrometer Bruker IFS-125M is not evacuated, the recorded spectrum contains a large number of absorption lines of atmospheric water vapor, and we take water isotopomer D₂¹⁶O as research object. The spectrum consists of the broad H₂O lines of the air inside Michelson interferometer and the narrow D₂¹⁶O lines, which belong to the ($\nu_1 + \nu_2$) and ($\nu_2 + \nu_3$) bands. Error in the D₂O line center measurement was tested by using lines of atmospheric water vapor and was less than 2E-4 cm⁻¹.

Strong unblended D₂O lines lying on the wing of the H₂O stretching band were used to determine the line broadening parameters. They were determined from the line profile by Program VxpProfile [5]. The differences between fitted line profiles and experimental ones do not exceed 2%.

3. Gas phase D₂O absorption (high resolution spectra)

There are no line broadening parameters for the D₂O second triad in the literature, therefore we study, first of all, the monomer spectra. The absorption spectra of the free D₂O in 3600...5600 cm⁻¹ were recorded at room temperature and pressure of 15 and 33 mbar with spectral resolution of 0.03 cm⁻¹ using 2.5 cm long absorption cell. Registered D₂O lines in 3770...4050 cm⁻¹ region belong to (011) - (000) and (110) - (000) bands of the second triad. Self-broadening coefficients of the D₂O lines are presented in Tables 1. The D₂O Doppler half-width at half maximum in this region is 0.0055 cm⁻¹. Lorentz half-width at half maximum (HWHM) of recorded lines at P=33 mbar vary from 0.008 cm⁻¹ to 0.015 cm⁻¹. Self-broadening coefficients vary from 0.27 cm⁻¹/atm to 0.445 cm⁻¹/atm correspondently and they exceed 3 times the D₂O-N₂ line broadening coefficients in the ν_3 band measured by Rinsland [6].

ν , cm^{-1}	Band	Transition	γ^0_{exp} , $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	γ^0_{calc} , $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$
4005.88	$\nu_2+\nu_3$	423-322	0.44(3)	0.44
4020.39	$\nu_2+\nu_3$	514-413	0.43(3)	0.43
4023.98	$\nu_2+\nu_3$	523-422	0.40(3)	0.41
4027.53	$\nu_2+\nu_3$	625-524	0.27(4)	0.48

Table 1. Broadening parameters of the D₂O lines.

4. Calculation of D₂O spectral lines selfshifting coefficients

Calculations of selfshifting coefficients of vibration-rotation lines of D₂O molecule are performed using semiempirical method [4]. For molecular systems with high values of dipole moments (when the distance of closest approach r_c is less than the interruption parameter of the Anderson theory b_0 , e.g., H₂O-H₂O, H₂O-N₂, H₂O-CO₂) a single two-parameter correcting factor for the dipole transitions is sufficient to reproduce the bulk of available experimental data for various vibrational bands and in a wide temperature range. Prior to the current work, the semiempirical method was used for calculations of broadening coefficients, shifting coefficients and their temperature exponents for many variants of colliding particles: H₂O - N₂, O₂, Ar, Xe, H₂, He, H₂O. The results of these calculations were partly included in the ‘‘ATMOS’’ Information System (<http://wadis.saga.iao.ru/>) and bank GEISA (<http://ara.lmd.polytechnique.fr>).

According to the general considerations of the semiclassical theory, the shift of line center δ_{if} of the transition $i \leftarrow f$ can be written as follows:

$$\delta_{if} = B(i, f) + \sum D^2(ii' | l) P_l^A(\omega_{ii'}) + \sum D^2(ff' | l) P_l^A(\omega_{ff'}) + \dots \quad (1)$$

higher-order terms are neglected here, $B(i, f) = \frac{n}{c} (\alpha_i - \alpha_f) \sum_2 \rho(2) \int_0^\infty v dv b_0^{-3}(v, 2)$ - the

contribution of the isotropic part of the potential.

Here v is the relative velocity of colliding particles; $\rho(2)$ is the population of the levels of the perturbing molecule; b is the impact parameter, $D^2(ii' | l)$ and $D^2(ff' | l)$ are the transition strengths adapted to the scattering channels $i \rightarrow i'$.

The formula

$$P_l(\omega) = \frac{n}{c} \sum_p \rho(2) \sum_{l', p'} A_{l'} D^2(pp' | l') F_{l'} \left(\frac{2\pi c b_0(p, i, f)}{v} (\omega + \omega_{pp'}) \right) \quad (2)$$

represents the efficiency function of scattering channels $i \leftarrow i'$ or $f \leftarrow f'$ (if the frequencies $\omega_{i'}$ and $\omega_{f'}$ are substituted instead of ω). Taking into account that $P_l(\omega)$ is a smooth function of the frequency ω , we represent it as a product of $P_l^A(\omega)$ (the efficiency function of the Anderson theory) and $C_l(\omega)$ (correction factor, which should be determined from fitting to experimental data). The function $P_l^A(\omega)$ remains the most important term of the calculations, and it determines all main contributions to the shifting, and the factor $C_l(\omega)$ is a small correction. The calculations were performed with a correction factor $C_l = \left[c_1 / (c_2 \sqrt{j_f} + 1) \right]$ describing in a simple manner the J-dependence of the efficiency function.

All the calculations were made for the $T = 296$ K temperature. Dipole-quadrupole, quadrupole-quadrupole and polarization (induction and dispersion) interactions were taken into account. The main contribution to the line selfshifting is made by the dipole-dipole interaction. We also take into account the higher-order electrostatic (dipole-quadrupole, and quadrupole-dipole) interactions and polarization (induction and dispersion) interactions. The cut procedure is applicable for molecules, characterized by strong interactions, when the distance of the closest approach of molecules is less than the interruption parameter b_0 . The interaction of two strong dipoles (D_2O - D_2O) ensures fulfillment of this condition; the influence of short-range forces is weak in this case and is accounted for via the correction factor.

Calculated self-broadening coefficients are presented in fourth column of the Table.1. They vary from $0.41 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ to $0.48 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ and well agree with experimental data.

Acknowledgements

The work was supported in part by RFBR (Grant N 13-03-98023).

References

1. T. Svensson, M. Lewander, S. Svanberg, Laser absorption spectroscopy of water vapor confined in nanoporous alumina: wall collision line broadening and gas diffusion dynamics, *Opt. Express*, 18 (2010) 16460-16473.
2. J.Vander Auwera, N.H. Ngo, H.El Hamzaoui, B. Capoen, M. Bouazaoui, P. Ausset, C. Boulet, J.-M. Hartmann, Infrared absorption by molecular gases as a probe of nanoporous silica xerogel and molecule-surface collisions: Low-pressure results, *Physical Review A*, 88 (2013) 042506.
3. Y.N. Ponomarev, T.M. Petrova, A.M. Solodov, A.A. Solodov, IR spectroscopy of water vapor confined in nanoporous silica aerogel, *Opt. Express*, 18 (2010) 26062-26067.
4. A. D. Bykov, N. N. Lavrentieva, L. N. Sinitisa, Semi-empiric approach to the calculation of H_2O and CO_2 line broadening and shifting, *Mol. Phys.* 102 (2004) 1653-1658.
5. T.V. Kruglova, A.P. Shcherbakov, Automated line search in molecular spectra based on nonparametric statistical methods: regularization in estimating parameters of spectral lines, *Optics and Spectroscopy*, 111 (2011) 353-356.
6. Curtis P. Rinsland, Mary Ann H. Smith, V. Malathy Devi, D. Chris Benner, Measurements of Lorentz-Broadening Coefficients and Pressure-Induced Line-Shift Coefficients in the ν_1 Band of $HD^{16}O$ and the ν_3 Band of $D_2^{16}O$, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 156 (1992) 507-511.

Лайнлист HD¹⁶O на основе VTT для атмосферных приложений

Воронин Б.А.

*Институт оптики атмосферы имени В.Е.Зуева СО РАН, 634021, г. Томск, Россия,
e-mail: vba@iao.ru*

В работе представлены новые лайнлисты переходов изотопической модификации водяного пара HD¹⁶O, которые были созданы на основе расчетов VTT проведенных автором вместе с коллегами из Университетского Колледжа Лондона (*Voronin et al. MNRAS, 2010*). Расчет был сделан из-за трудностей работы с большим массивом VTT, насчитывающим практически 700.000.000 переходов. Для всех линий сделаны оценки уширения воздухом, самоуширения и коэффициента температурной зависимости. Представленные лайнлисты 3 типов - в формате выдачи VTT, в формате приближенном к БД HITRAN-2008 и в сокращенном формате, кроме того для 3 отсечек по интенсивности 1e-30, 1e-32 и 1e-35 см/молекулу. В формате HITRAN интенсивность приводится для натурального обогащения HD¹⁶O. Листы доступны на сайте <ftp://ftp.iao.ru/pub/VTT/VTT-296/>.

Ключевые слова: HD¹⁶O, VTT, лайнлист, контур линии, полуширина

Введение

Понимание роли вода в атмосфере Земли является одним из ключевых факторов для современного исследования атмосферы земли. Тем менее, зачастую ее роль приуменьшается, за счет других атмосферных газов. К примеру, некоторые исследователи не относят водяной пар к парниковым газам, что противоречит реальным фактам.

Следует отметить сильные флуктуации содержания водяного пара в атмосфере – от 0,00001% (Арктика, зима) до 6% (тропики). Водяной пар занимает особое положение, он является доминирующей поглощающей компонентой атмосферы Земли. Его вклад (вместе с облаками) в поглощение солнечной радиации по разным оценкам дает от 90 до 95%. Таким образом, знание особенностей поглощения водяного пара является ключевым для понимания радиационных и климатических проблем.

Данные о спектрах изотопических модификаций, к сожалению, даже в последних версиях современных спектроскопических банках данных (таких как HITRAN[1,2] и GEISA) являются не полными. Так данные для HD¹⁶O в БД HITRAN-2012 [2], по сравнению с HITRAN-2008[1] не только не увеличились, но даже и уменьшились на одну линию. Кроме атмосферных задач, знание спектров HDO необходимо для астрофизических исследование – см. например [3] и ссылки в ней.

Наиболее яркой работой предыдущей работой по *ab initio* расчетом HDO можно считать работу Партриджа и Швенке в 1997 и [4] и их более поздний расчет в 2000 году [5]. Также необходимо отметить неопубликованные работы С.А.Ташкуна, который используя

программы Швенке увеличили базис и сделали перерасчеты для изотопологов воды, в том числе для HD¹⁶O см. сайт- <http://spectra.iao.ru/1280x841/ru/mol/>. Тем не менее, как было показано в работах Ольги Науменко, например [6], в расчете Швенке есть серьезные проблемы для резонансных полос – и отклонение в точности интенсивностей отдельных линий может достигать 2 порядков.

Расчеты

Представляемый лайнлист переходов изотопической модификации водяного пара HD¹⁶O была создана на основе расчетов проведенных авторам вместе с коллегами - VTT [7]. Расчеты проводились кластере “кетер” в Университетском Колледже Лондона и сервере ЛМС ИОА СО РАН. Использовался программный пакете DVR3D [8] основанный на методе дискретных координат. Нами был использован потенциал HDO_07 опубликованный в [9] и поверхность дипольного момента Лоренцо Лоди и др.[10].

Для атмосферных приложений сгенерирован спектр для 296 К и с отсечкой по интенсивности 1E-30, 1E-32 и 1E-35 см/молекулу. Параметры самоуширения и уширения воздухом рассчитано по методикам [11].

На рисунке 1 представлено сравнение нашего расчета VTT для 296К и банка HITRAN-2008 в диапазоне до 26000 см⁻¹. Можно отметить, что экспериментальные из БД HITRAN-2008 данные имеют значительное число “окон”, которые присутствуют даже в дальней ИК-области.

На рисунках 2 представлено сравнение нашего лайн-листа и БД HITRAN-2008 с высоким разрешением в диапазоне от 0 до 500 см⁻¹. Не смотря на то, что наш расчет был предназначен в основном для видимого и УФ-диапазона, точность интенсивностей и частот достаточно высока. На рис. 3, представлен диапазон 10000-10010см⁻¹ и переходы с интенсивностями сильнее 1e-30, 1e-32 и 1e-35 см/молекулу.

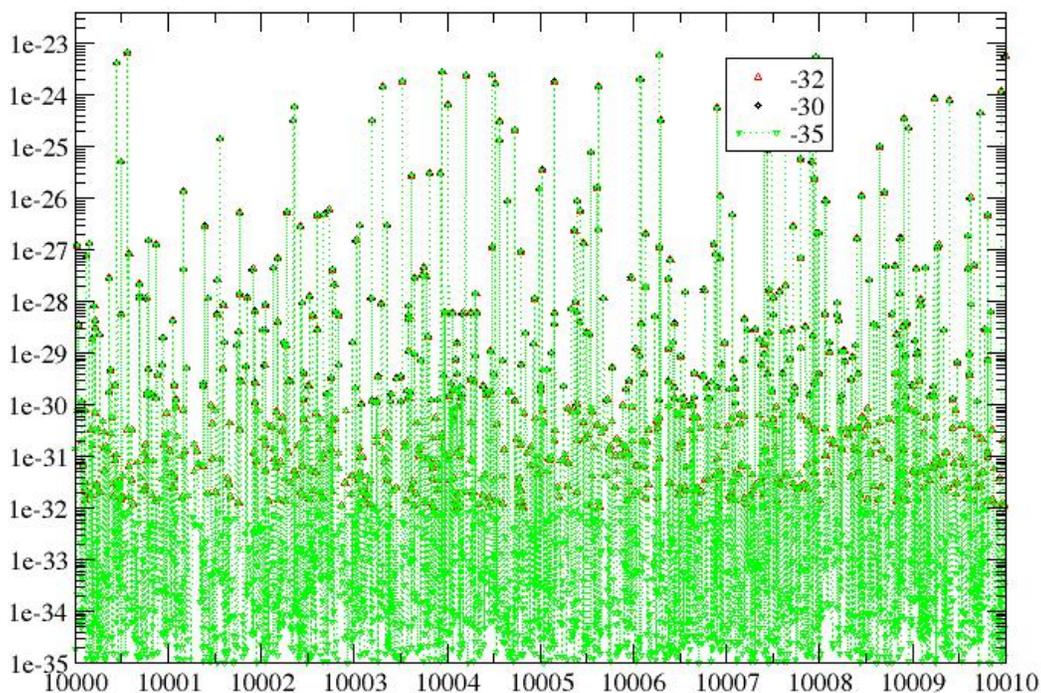
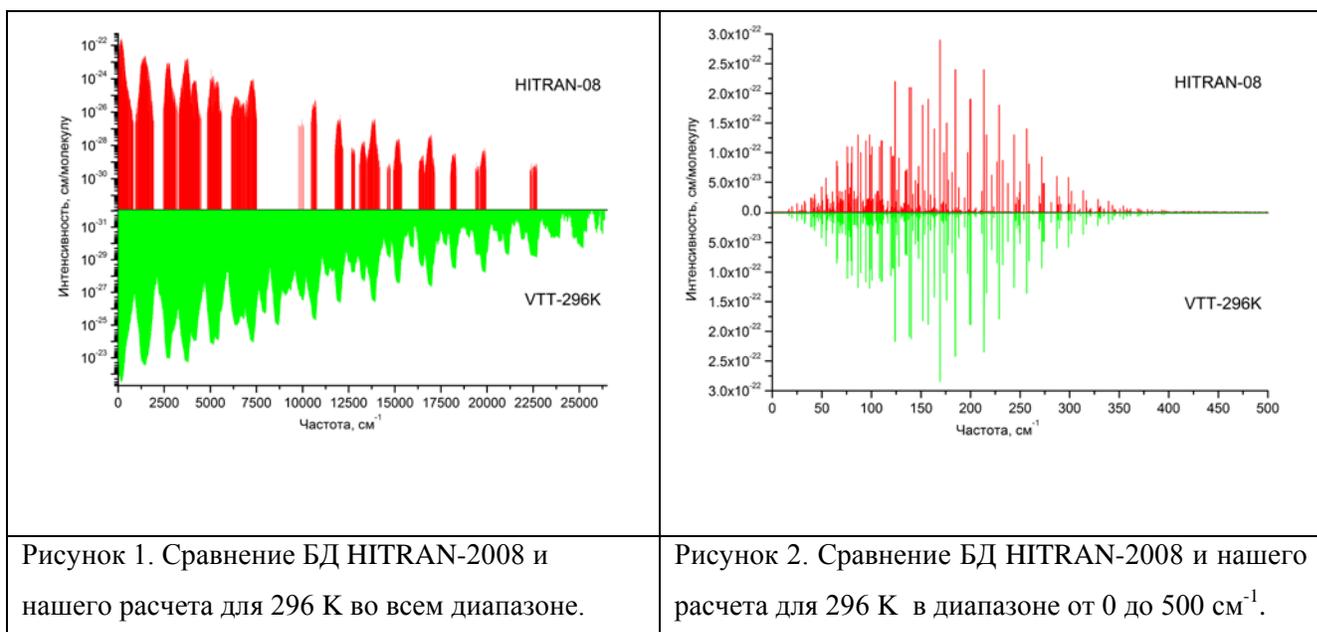


Рис. 3. На рисунке, по вертикальной оси отложена интенсивность в см/молекулу, по горизонтальной частота в см⁻¹. Диапазон 10000-10010см⁻¹. Черными ромбами отмечены переходы с интенсивностями сильнее 1e-30 см/молекулу, красными треугольниками и зелеными треугольниками отмечены переходы с интенсивностями сильнее 1e-32 и 1e-35 см/молекулу, соответственно.

Описание файлов на сайте ftp://ftp.iao.ru/pub/VTT/VTT-296

readMeVTT296 файл с описанием
Формат файлов VTT-296-cut-3x-HITRAN.dat, где x = 0, 2, 5
Файлы расчета VTT в формате близком к формату БД HITRAN, содержащие уширение воздухом, самоуширения, коэффициента температурной зависимости, и интенсивности в соответствии с натуральным обогащением HDO - 0.000310693. Параметры контура взяты из работы [11].
пример сторки - iii,rFr,rInt,ree,gHDO_AIR,gHDO_HDO,rElow,cNAir,ree,iv11,iv12,iv13,iv21,iv22,iv23,
JUp,kj12,kj13, Jlow,kj22,kj23
14 0.001183 0.559E-33 0.000E+00 0.0620 0.281 709.148721 0.64 0.00000 0 0 0 0 0 0 6 5 1 6 5 2
format(i2,1x,f12.6,2(1x,e10.3),1x,f6.4,1x,f5.3,1x,f12.6,1x,f4.2,f8.5,1x,2(1x,3i3),1x,6i3)
iii 14 – метка HD¹⁶O в БД HITRAN,
rFr частота перехода, см⁻¹
rInt Intensity, cm/molecule
ree 0.0 для всех переходов
gHDO_air уширение воздухом, для 296K at см⁻¹ / атм,
gHDO_HDO самоуширение для 296K в см⁻¹/атм,
rElow значение нижнего уровня энергии, см⁻¹
cNAir коэф. темпер. зависимости gHDO_air взят из табл. 7 [12]
ree 0.0 для всех переходов
iv11,iv12,iv13 колебательные квантовые числа верхнего уровня (v1', v2', v3')
iv21,iv22,iv23 колебательные квантовые числа нижнего уровня (v1, v2, v3)
JUp,kj12,kj13 вращательные квантовые числа верхнего уровня (J', Ka', Kc')
Jlow,kj22,kj23 вращательные квантовые числа нижнего уровня (J, Ka, Kc)

ЛИТЕРАТУРА

1. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacombe N., Lafferty W.J., Mandin J.Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Šimečková M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V.110. P.533–572.
2. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., et al. The HITRAN-2012 molecular spectroscopic database Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013. V. 130, P. 4-50.
3. Tennyson J., Harris G.J., Barber R.J., La Delfa S., Voronin B.A., Kaminsky B.M., Pavlenko Y.V., Molecular linelists for modelling the opacity of cool stars // Mol. Phys. 2007. V.105. P.701-714.
4. Partridge H., Schwenke D. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. №11. P. 4618-4639.
5. Schwenke D.W., Partridge H. // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 113. P. 6592.
6. Naumenko O.V., Voronin B.A., Mazzotti F., Tennyson J., Campargue A. // Intracavity laser absorption spectroscopy of HDO between 12 145 and 13 160 cm⁻¹ // Journal of Molecular Spectroscopy, V. 248, I. 2, 2008, P. 122-133.
7. Voronin B. A., Tennyson J., Tolchenov R. N., Lugovskoy A. A., Yurchenko S.N. A high accuracy computed line list for the HDO molecule // Mon. Not. R. Astr. Soc. 2010. V.402. P. 492–496.
8. Tennyson J., Kostin M.A., Barletta P., Harris G.J., Polyansky O.L., Ramanlal J., Zobov N.F. DVR3D: a program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules // Computer Phys. Comm. 2004. V.163. P. 85-116.
9. Yurchenko S.N., Voronin B.A., Tolchenov R.N., Doss N., Naumenko O.V., Thiel W., Tennyson J. Potential energy surface of HDO up to 25000 cm⁻¹ // J. Chem. Phys. 2008. V.128. P.044312.
10. Lodi L., Tolchenov R.N., Tennyson J., Lynas-Gray A.E., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L., Csaszar A.G., van Stralen J., Visscher L., A high accuracy dipole surface for water// J. Chem. Phys. 2008.V.128. P. 044304.
11. Voronin B.A., Lavrentyeva N.N., Lugovskoy A.A., Bykov A.D., Starikov V.I., Tennyson J., Coefficients of HD¹⁶O self-broadening and air-broadening ATMOSPHERIC AND OCEANIC OPTICS JOURNAL V.25. N.1. P.27-34. (2012).
12. Rothman, L.S. Jacquemart, D. Barbe, A. et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database// Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, V.96, Issue 2, December 2005, P.139-204.

О КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КВАНТОВОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А.Д.Быков, Т.Е. Климешина, О.Б. Родимова

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

byk@asd.iao.ru, klimeshina@sibmail.com, rod@iao.ru

Ключевые слова: континуальное поглощение, водяной пар, уширение азотом, крылья спектральных линий, сдвиги центров спектральных линий

Аннотация

Рассмотрена колебательная зависимость потенциала взаимодействия молекул H_2O и N_2 , следующая из сдвигов линий и из поглощения в крыльях линий в интервале 3-5 мкм. Приведены соображения в пользу колебательной зависимости отталкивательной части потенциала.

Появление в последнее время обширных данных лабораторных измерений континуального поглощения водяного пара дает возможность ставить новые задачи в исследовании контура спектральной линии. До последнего времени детальному рассмотрению подвергались величины, характеризующие спектральную линию вблизи ее центральной части, а именно – положение центра линии, интенсивность, полуширина, температурная зависимость полуширины и, наконец, сдвиг центра линии. Названные величины давно нашли свое место в базах спектральных данных. Несколько в стороне остается пока поведение контура линии при больших смещенных частотах. Новые экспериментальные данные (см., например, [1]) являются не просто количественным дополнением к предыдущим. Будучи получены для разных полос и для разных температур, они позволяют обнаружить новые закономерности, присущие поведению контура линии в крыльях. В рамках асимптотической теории крыльев линий были построены полуэмпирические контуры линии, которые обеспечили воспроизведение температурного и спектрального поведения коэффициента поглощения водяного пара при самоуширении в интервале 8-12 мкм [2], в интервале 3-5 мкм [3] и при уширении азотом [4] в этих окнах прозрачности. Найденные при этом параметры контура связаны с потенциалом межмолекулярного взаимодействия (ММВ) и тем самым могут быть связаны с параметрами, характеризующими сдвиги линий.

В асимптотической теории крыльев линий для случая больших смещенных частот производится асимптотическая оценка интеграла по времени, содержащегося в выражении для коэффициента поглощения, методом стационарной фазы. Уравнение для стационарной точки имеет вид

$$E_{n_1\alpha}(t) - E_{n_2\alpha}(t) = \hbar\omega, \quad (1)$$

где $E_{n_i\alpha}(t)$ - собственные значения квантовой задачи взаимодействия двух молекул, в которую время входит как параметр. Величины $E_{n_i\alpha}(t)$ можно представить в виде

$$E_{n\alpha}(t) = E_n^{(1)} + E_\alpha^{(2)} + U_{n\alpha}(t), \quad (2)$$

где $E_n^{(1)}$ - собственные значения гамильтониана активной молекулы, $E_\alpha^{(2)}$ - то же для буферной молекулы, $U_{n_i\alpha}(t)$ - часть, обусловленная взаимодействием молекул. Уравнение (1)

тогда можно записать в виде

$$\omega - \omega_j = \Delta U_{j\alpha}(t), \quad (3)$$

где $\Delta U_{j\alpha} = (1/i\hbar)(U_{n_1\alpha} - U_{n_2\alpha})$, $\omega_j = (E_{n_1}^{(1)} - E_{n_2}^{(1)})/\hbar$ и j обозначает переход между состояниями n_1 и n_2 . Именно для величины $\Delta\omega_{j\alpha}$, то есть для разности квантовых энергий взаимодействия в разных колебательных состояниях, принимается аппроксимация

$$\Delta U_{j\alpha} = C_{a_j} / r^{a_j}. \quad (4)$$

Для удовлетворительной аппроксимации бывает достаточно двух – трех одночленов, аппроксимирующих разность энергий в различных интервалах межмолекулярных расстояний и переходящих один в другой по мере их преобладания (см. Рис.1). Из (4) следует, что определенным интервалам межмолекулярных расстояний отвечают определенные интервалы смещенных частот в контуре спектральной линии.

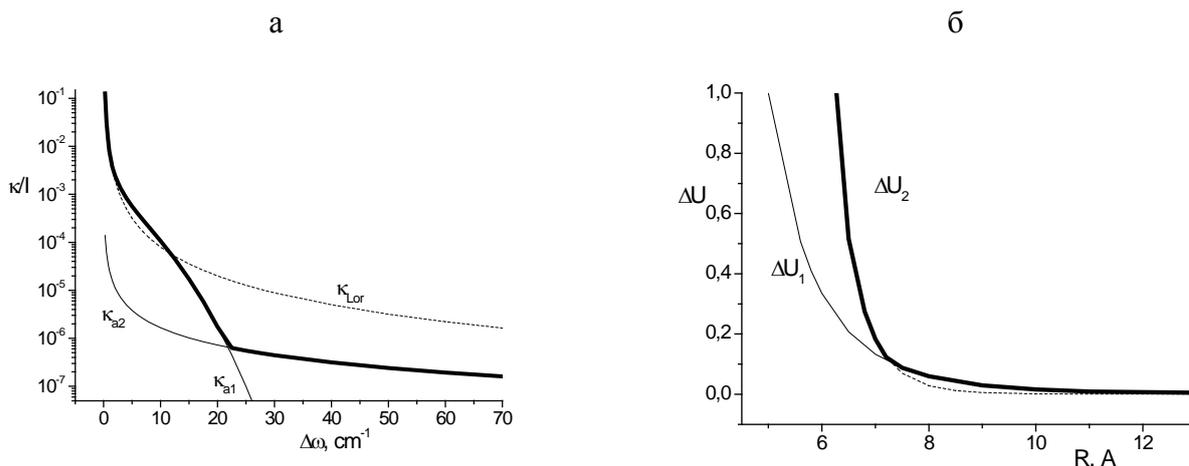


Рис.1.а) Контур отдельной линии, описывающий данные [5,6] в интервале 3-5 мкм. Жирная черная кривая – составной контур, тонкие кривые – его части, отвечающие одночленам κ_{a_1} и κ_{a_2} , пунктир – Лорентцевский контур, $\Delta\omega = |\omega - \omega_0|$, ω_0 - центр линии; б) разности квантовых энергий взаимодействия в состояниях, между которыми совершается переход $(000) \rightarrow (010)$, отвечающий за поглощение в интервале 3-5 мкм.

Расчеты полуширин и сдвигов спектральных линий проводятся, как правило, на основе метода Робера-Бонами. В выражение для сдвигов линий входит разность энергий взаимодействия сталкивающихся молекул, находящихся в разных колебательных состояниях, совпадающая с аналогичной разностью, появляющейся в выражении для коэффициента поглощения в крыльях линий. При расчете сдвигов линий разность энергий получают, как правило, допуская различные аппроксимации потенциала ММВ. Так, в работе [7] потенциал ММВ рассматривается состоящим из электростатической и атом-атомной компонент. Колебательная зависимость этого потенциала следует из колебательной зависимости дипольного момента и поляризуемости, входящих в электростатическую компоненту. Отталкивательная часть потенциала при этом не имеет колебательной зависимости. Разность энергий $U_{010} - U_{000}$ в случае взаимодействия $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ с параметрами потенциала, приведенными в [7], приведена на рис.2. Эта кривая ΔU_1 значительно смещена по отношению к кривой ΔU , полученной из поглощения в крыльях линий, см. рис.1б.

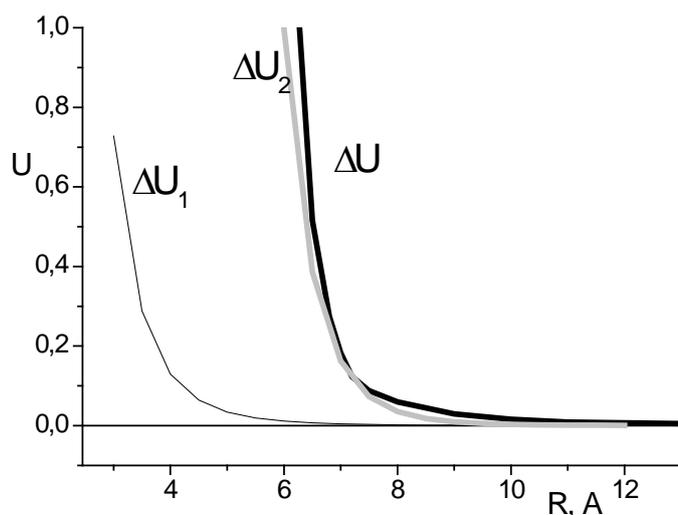


Рис.2 Разности энергий взаимодействия $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ в колебательных состояниях (010) и (000); ΔU_1 - с параметрами потенциала [7], ΔU_2 - с учетом колебательной зависимости отталкивательной части взаимодействия между молекулами (см.текст), ΔU - аппроксимация разности энергий, найденная из поглощения в крыльях линий в области 3-5 мкм.

Иная, чем в [7], совокупность параметров, характеризующая электростатическую часть потенциала, получена в [8]. Эта часть отвечает притяжению между молекулами H_2O и N_2 . Если принять, что взаимодействие между молекулами описывается потенциалом Леннарда-Джонса, то часть, отвечающая притяжению, определит совокупность параметров ϵ, σ в этом потенциале. Задавая значения σ , можно найти ϵ и тем самым определить отталкивательную часть потенциала Леннарда-Джонса. Логично предположить, что величина σ будет различна

для молекул, взаимодействующих в разных колебательных состояниях. Несложно подобрать такие значения $\sigma_{000}=3.5 \text{ \AA}$ и $\sigma_{010}=4.5 \text{ \AA}$, чтобы соответствующая разность энергий была близка к разности энергий, найденной из поглощения в интервале 3-5 мкм (кривая ΔU_2 на рис.2). Очевидно, в этом случае имеет место колебательная зависимость не только притяжения, как рассматривалось ранее [7,8], но и отталкивания в потенциале ММВ. Следует заметить, что получающаяся колебательная зависимость отталкивания гораздо сильнее, чем притяжения. Разумеется, такие выводы должны быть подтверждены соответствующими расчетами сдвигов линий.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-05-00382-а.

1. *Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H.* Water-vapor continuum absorption in the 800-1250 cm^{-1} spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2008. V.109. Is.12-13. P.2291-2302
2. *Bogdanova Ju.V., Rodimova O.B.* Calculation of water vapor absorption in a broad temperature interval // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2010. V.111. No.15. P.2298-2307
3. *Klimeshina T.E., Rodimova O.B.* Temperature dependence of the water vapor continuum absorption in the 3-5 μm spectral region // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2013. V.119. P. 77-83.
4. *Климешина Т.Е., Родимова О.Б.* Континуальное поглощение в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ в окне прозрачности 8-12 мкм // *Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: Сборник докладов XIX Международного симпозиума [Электронный ресурс – 1 CD-ROM].* ISBN 978-5-94458-138-9. - Томск: Изд-во ИОА СО РАН. 2013. С.А79-А82.
5. *Baranov Yu.I.* The continuum absorption in $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ mixtures in the 2000–3250 cm^{-1} spectral region at temperatures from 326 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2011. V.112. P. 2281–2286.
6. *Ptashnik, I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G.* Water vapour foreign-continuum absorption in near-infrared windows from laboratory measurements // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2557-2577
7. *Gamache R.R., Lynch R., Neshyba S.P.* New developments in the theory of pressure-broadening and pressure-shifting of spectral lines of H_2O : the complex Robert-Bonamy formalism // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V.59. №.3-5. P.319-335.
8. *Гроссман Б.Е., Броуэлл Б.Е., Быков А.Д., Капитанов В.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Симица Л.Н., Коротченко Е.А., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А.* Исследование сдвигов линий поглощения H_2O в видимой области спектра давлением воздуха // *Оптика атмосферы и океана.* 1990. Т. 3. № 7. С. 675-690.

УТОЧНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЫ H_2O В ДИАПАЗОНЕ 2819-2976 CM^{-1} ДЛЯ АТМОСФЕРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ВОДЯНОГО ПАРА.

Л.Н. Сеница, Н.Н. Лаврентьева, Б.А. Воронин, Е.Р. Половцева.

*Институт оптики атмосферы имени В.Е.Зуева СО РАН, 634021, г. Томск, Россия,
e-mail: sln@asd.iao.ru*

Проведено уточнение спектроскопических параметров колебательно-вращательных линий молекулы H_2^{16}O в диапазоне 2819-2976 cm^{-1} , который используется для измерений концентраций водяного пара в атмосфере с использованием спектроскопической методики, основанной на регистрации и анализе спектров поглощения солнечного излучения атмосферой с помощью Фурье-спектрометра. Был сделан анализ центров линий, интенсивностей, коэффициентов уширения и сдвига линий давлением воздуха, их температурных коэффициентов. Полученные спектроскопические параметры сравниваются с данными HITRAN 2008.

Ключевые слова: спектроскопические параметры колебательно-вращательных линий, спектр поглощения солнечного излучения, измерение концентраций водяного пара.

Атмосферные измерения таких характеристик водяного пара, как вертикальные профили концентраций и общее содержание в атмосферном столбе являются важными для задач климатологии и атмосферной химии. Исследования водяного пара проводятся различными методами, в том числе с помощью наземных Фурье измерений спектров поглощения солнечного излучения. Для восстановления концентраций атмосферных газов из спектров поглощения солнечного излучения используется методика, разработанная международной рабочей группой NDACC [1]. На основе этой методики при расчетах решается прямая задача - расчет спектров нисходящего излучения и обратная - восстановление профиля концентраций атмосферных газов. В ходе решения прямой задачи производится моделирование спектров с использованием баз данных спектроскопических параметров, в частности, базы данных HITRAN. Точность определения профилей концентраций газов зависит от случайных погрешностей (погрешностей измерений) и от систематических погрешностей, которые связаны с точностью используемой в расчетах спектроскопической информации: значений центров и интенсивностей линий, полуширин и формы контура линий поглощения, температурных зависимостей характеристик, и т.д., а также от выбора наиболее информативных окон прозрачности. В ряде работ [2,3,4] указывается на то, что неточности параметров спектральных линий, помещенных в спектроскопические базы данных HITRAN, могут приводить к значительным погрешностям при восстановлении концентраций атмосферных газов. В связи с этим в данной работе были проанализированы спектральные линии молекулы H_2^{16}O в ИК

диапазоне 2819-2976 см⁻¹, который используется для расчетов концентраций водяного пара. Полученные результаты сравнивались с данными, помещенными в базу данных HITRAN 2008 [5].

Для расчетов атмосферных профилей водяного пара использовались линии в ИК-диапазоне 2819-2976 см⁻¹ с интенсивностями >2*10⁻²⁴ и <1.8*10⁻²², как наиболее информативные и не искаженные шумами [2]. В данной работе эти линии были проанализированы и рассчитаны их спектральные параметры. Рассматриваемые переходы принадлежат полосе (020- 000). Центры линий были взяты из работы [6] в качестве эталонных. Уширение и сдвиг линий были рассчитаны по полуэмпирической методике, описанной в работе [7]. Были рассчитаны показатели температурной зависимости коэффициентов уширения воздухом ν согласно соотношению

$$\nu(T) = \nu(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n, \text{ где } T_0 = 296 \text{ К и } \nu(T_0) - \text{коэффициент уширения при температуре } T_0.$$

В Таблице 1 представлены спектроскопические параметры колебательно-вращательных линий помещенных в базу данных HITRAN 2008, в Таблице 2 -параметры линий, полученные в нашей работе.

Таблица 1. Спектроскопические данные HITRAN-2008, (в скобках приводятся данные HITRAN-2012[8], в случае, если они отличаются от HITRAN-2008)

Частота	J Ka Kc J'Ka'Kc'	Интенсивность	Коэф. уширения воздухом	Коэф. темп. зависимости	Коэф. сдвига давлением воздуха
см ⁻¹		см/молекулу	см ⁻¹ атм ⁻¹	Безразмерный	см ⁻¹ атм ⁻¹
2819.449040	6 1 6 7 2 5	6.616E-24	0.0845	0.62 (0.64)	-0.00377 (-.004438)
2879.706660	5 15 6 2 4	7.988E-24	0.0885	0.70 (0.68)	-0.00450
2893.075920	9 4 5 10 5 6	2.360E-24	0.0568	0.34 (0.65)	0.00495
2893.814170	6 2 5 7 3 4	3.304E-23 (3.296E-23)	0.0878	0.73(0.71)	-0.00295
2974.588870	8 0 8 9 1 9	5.809E-23 (5.582E-23)	0.0348	-0.10(0.12)	-0.00508
2975.084510	8 1 8 9 0 9	1.743E-22 (1.678E-22)	0.0351	-0.09(0.56)	-0.00444
2975.222600	9 2 8 10 1 9	8.795E-24	0.0350	-0.07(0.35)	-0.00260

Примечание: J Ka Kc – вращательные квантовые числа верхнего состояния
J'Ka'Kc' – вращательные квантовые числа нижнего состояния.

Полученные в результате нашего анализа спектроскопические параметры были сопоставлены с данными HITRAN. Центры линий имеют хорошее соответствие, максимальное отклонение составляет 0.000438 см⁻¹, тогда как для остальных параметров отклонения более значительные.

Таблица 2. Спектроскопические данные ИОА.

Частота	Интенсивность	Коэф. уширения воздухом	Коэф. температурной зависимости	Коэф. сдвига давлением воздуха
см ⁻¹	см/молекулу	см ⁻¹ атм ⁻¹	Безразмерный	см ⁻¹ атм ⁻¹
2819.449043	6.695E-24	0.0834	0.606	-0.00267
2879.706792	7.986E-24	0.0885	0.624	-0.00445
2893.076115	2.238E-24	0.0635	0.576	-0.00273
2893.814116	3.271E-23	0.0826	0.627	-0.00670
2974.588892	5.768E-23	0.0472	0.492	-0.00933
2975.084562	1.730E-22	0.0474	0.487	-0.00909
2975.223038	8.712E-24	0.0459	0.559	-0.00987

В таблице 3 приведены результаты сопоставления значений интенсивностей, коэффициентов уширения воздухом, коэффициентов температурной зависимости и коэффициентов сдвига давлением воздуха, полученных в нашей работе по сравнению с данными HITRAN.

Таблица 3. Сравнительные характеристики значений параметров спектральных линий в базе HITRAN-2008 и нашей работы.

Частота, см ⁻¹	δ (см. прим. 2) Интенсивность, %	Δ_1 ,% Коэф. уширения воздухом	Δ_2 ,% Коэф. Температурной зависимости	Δ_3 ,% Коэф.сдвига давлением воздуха
2819.449040	-1.199	1.4	2.3 (5.3)	29.2 (41.2)
2879.706660	0.025	0.1	10.8 (8.2)	1.1
2893.075920	5.148	11.9	69.3 (11.4)	155.1*
2893.814170	0.998 (0.75)	6	14.2 (11.7)	127
2974.588870	0.712 (3.2)	35.5	591.8* (309.8)	83.6
2975.084510	0.729 (3.0)	35.2	641* (13.1)	104.7
2975.222600	0.944	31	898.6* (59.7)	279.4

Примечание:

- * отмечены параметры, которые меняют знак по сравнению с параметрами HITRAN.
- Погрешность для интенсивностей $\delta = ((\text{Инт.}[\text{Hitran}] - \text{Инт.}[9]) / \text{Инт.}[\text{Hitran}]) * 100\%$.
- В скобках приводятся данные для HITRAN-2012, если они отличаются от HITRAN-2008.

Из Таблицы 3 видно, что особенно сильно отличаются от данных HITRAN коэффициенты температурной зависимости и при этом ряд параметров меняет знак. Это может приводить к значительным рассогласованиям при восстановлении высотных профилей водяного пара. Также, большие отличия наблюдаются для коэффициентов уширения воздухом, и коэффициентов сдвига давлением воздуха, особенно для линий с большими вращательными квантовыми числами: 2974.588(8 0 8 9 1 9), 2975.084(81 8 9 0 9) и 2975.222 (9 2 8 10 1 9).

Таким образом, данные спектроскопической базы HITRAN-2008 для молекул H₂O существенно отличаются от современных данных, полученных в последнее время в эксперименте и в расчетах, и могут приводить к существенным ошибкам при восстановлении концентраций водяного пара из наземных измерений. Полученные в данной работе параметры спектральных линий в указанном выше диапазоне могут быть использованы для более точных расчетов концентраций атмосферных газов.

В БД HITRAN-2012 ситуация несколько улучшилась, и многие параметры стали ближе к нашим оценкам, но большие различия для ряда параметров остаются.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант N 13-03-98023).

Список литературы

1. Schneider, M.; Hase, F. Ground-based FTIR water vapour profile analyses // Atmospheric Measurement Techniques, 2009, V.2, P.609-619.
2. Schneider M., Hase F., Blavier J.-F., Toon G.C., Leblanc T. An empirical study on the importance of a speed-dependent Voigt lineshape model for tropospheric water vapor profile remote sensing.// JQSRT. 2011. V.112 P.465–474.
3. Schneider M., Toon G. C., Blavier J.-F., Hase F., Leblanc T. H₂O and δD profiles remotely-sensed from ground in different spectral infrared regions.// Atmos. Meas. Tech., 2010, V. 3, P. 1599–1613.
4. Sussmann R., Forster F., Rettinger M., and Jones N. Strategy for high-accuracy-and-precision retrieval of atmospheric methane from the mid-infrared FTIR network.// Atmos. Meas. Tech. Discuss., 2011, V. 4, P. 2965–3015.
5. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., et.al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database.// JQSRT, 2009, V.110, P. 533–572.
6. Tennyson J., Bernath P., Brown L., et al. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor, Part III: Energy levels and transition wavenumbers for H₂¹⁶O, //JQSRT, 2013, Volume 117, Pages 29–58..
7. Bykov A., Lavrent'eva N., Sinitsa L. Semiempiric approach for the line broadening and shifting calculation //Molecular Physics. 2004. V. 102. P. 1706.
8. <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>
9. Toth R.A. 2 ν_2 - ν_2 and 2 ν_2 bands of H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, and H₂¹⁸O: line positions and strengths.//J. of the Optical Society of America/Optical Physics. 1993, V. 10, Iss. 9, P: 1526–1544.