

Уширение давлением углекислого газа линий поглощения молекул воды в области колебательной полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$

© Т.М. Петрова, А.М. Солодов, А.А. Солодов, В.М. Дейчули, А.С. Дударёнок[✉], Н.Н. Лаврентьева

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

[✉]e-mail: dudaryon@iao.ru

Поступила в Редакцию 05.09.2024 г.

В окончательной редакции 04.10.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

На фурье-спектрометре IFS 125 HR в области $8830\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$ зарегистрированы линии поглощения молекулы H_2O , уширенные давлением углекислого газа. Для аппроксимации линий использовался модифицированный контур Фойгта, учитывающий зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул. Впервые определены параметры линий поглощения H_2O , принадлежащих следующим колебательно-вращательным полосам: $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_2$, $6\nu_2$, $\nu_1 + 3\nu_2$ и $3\nu_2 + \nu_3$. Расчеты коэффициентов уширения проведены полуэмпирическим методом, в котором используется корректирующий фактор с подгоночными параметрами, зависящими от квантовых чисел. Представлены рассчитанные при комнатной температуре коэффициенты уширения линий водяного пара давлением углекислого газа; вращательное квантовое число углового момента J варьируется от 0 до 9.

Ключевые слова: водяной пар, атмосфера Марса, атмосфера Венеры, уширение линий, $\text{H}_2\text{O}\text{--CO}_2$.

DOI: 10.61011/OS.2024.10.59413.7044-24

1. Введение

При изучении эволюции и свойств атмосфер ближайших к Земле планет из-за сильной вариативности их температур и давлений необходимо знание параметров контуров спектральных линий водяного пара, уширенных давлением углекислого газа. Две планеты земной группы Солнечной системы (Марс и Венера) обладают атмосферами, где доминирующим является углекислый газ ($\sim 96\%$), что кардинальным образом отличает их от земных условий. Точность моделирования спектрального поглощения в углекислых атмосферах имеет первостепенное значение для восстановления количественных характеристик поглотителей (концентраций молекул) и атмосферных условий (температуры, давления). В настоящее время атмосфера Марса исследуется российским спектрометром ACS в диапазоне $2.2\text{--}4.4\ \mu\text{m}$, разрешающая способность которого превышает 50 000 [1]. Низкие давления и температуры — условия, характерные для атмосферы Марса, также соответствуют наблюдаемому в верхней мезосфере Венеры ($> 70\text{ km}$), которая расположена выше непрозрачного облачного слоя планеты. Верхняя мезосфера Венеры — область, где малые газовые составляющие подробно изучались только в рамках космической миссии „Венера-Экспресс“. Продолжение детальных исследований малых газовых составляющих — одна из ключевых задач, которая стоит перед инструментами проектируемых космических миссий на Венеру: Shukrayaan-1 Индийского космического агентства [2] и „Венера-Д“ Государственной корпорации по космической деятельности „Роскосмос“ [3].

Вертикальное распределение водяного пара в атмосферах планет является ключом к пониманию переноса воды и интенсивности потери ее планетами, т. е. необходимо для изучения эволюции воды на планетах и в их атмосферах.

По сравнению с уширением азотом и кислородом, число работ, посвященных исследованию коэффициентов уширения линий водяного пара, индуцированного давлением углекислого газа, мало [4–10]. В 2019 г. была опубликована работа [5], в которой в двух спектральных диапазонах $2.7\ \mu\text{m}$ ($3060\text{--}4370\text{ cm}^{-1}$) и $6\ \mu\text{m}$ ($1350\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$) были проведены теоретические и экспериментальные исследования коэффициентов уширения и сдвига линий. До этого были выполнены эксперименты в спектральной области $2.7\ \mu\text{m}$ [4]. Работа [6] также посвящена анализу спектров в области $2.7\ \mu\text{m}$, была проведена повторная регистрация спектров поглощения $\text{H}_2\text{O}\text{--CO}_2$, уточнены условия эксперимента. Для определения параметров использовались современные модели формы контура, и было показано, что наилучшей моделью является профиль Фойгта, учитывающий зависимость уширения и сдвига от скоростей сталкивающихся молекул (квадратичный контур Фойгта qSDV). Сравнение полученных значений коэффициентов уширения [6] и параметров, определенных авторами данной работы и опубликованных ранее [7], показывает хорошее согласие — в среднем отличие составляло 1.3%. Нами также был расширен спектральный диапазон исследований — были определены значения коэффициентов уширения и сдвига в трех спектральных областях $5150\text{--}5550$, $6760\text{--}7430$ и $10\ 100\text{--}10\ 800\text{ cm}^{-1}$ [8–10].

В данной работе проведены измерения в спектральной области $8830\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$.

В [5,11] представлены расчетные значения полуширин линий, проведенные по полуклассическому методу Робера–Бонами [12,13], который исходит из точного моделирования межмолекулярного потенциала, учитывает тонкие детали столкновений и внутримолекулярной динамики и включает приближение параболической траектории. Авторами данной работы ранее были выполнены расчеты коэффициентов уширения $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CO}_2$ согласно подходу, в котором полуэмпирический метод [14] дополнен использованием точных вариационных волновых функций, полученных из глобальных вариационных расчетов [15]. Их использование не только позволяет улучшить расчеты параметров контура, но и расширяет область применения метода вплоть до уровня диссоциации молекулы. В работе [14] для проведения вычислений применялся полуэмпирический подход, в котором параметры модели определяются из подгонки к экспериментальным значениям полуширин. В настоящей работе вычисления проводились также по полуэмпирическому методу.

Статья организована следующим образом: в разд. 2 дано краткое описание условий эксперимента и процедуры обработки данных, в третьем разделе приведены основные соотношения ударной теории уширения линий и описаны детали расчетов. В разд. 4 представлены измеренные и рассчитанные параметры контура, а также сравнение и обсуждение результатов.

2. Эксперимент

В спектральной области $8830\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$ с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR (ИОА СО РАН, Томск) были выполнены измерения спектров поглощения молекулы воды, уширенных давлением углекислого газа. Более подробно описание экспериментальной установки представлено в [16]. В качестве излучателя в спектрометре использовался вольфрамовый источник света, регистрация излучения осуществлялась с помощью детектора InSb, охлаждаемого жидким азотом. Оптическая кювета длиной 22 см размещалась внутри кюветного отделения спектрометра. Регистрация спектров поглощения молекулы воды проводилась при пяти различных значениях давления CO_2 : 0.092, 0.251, 0.394, 0.541 и 0.693 atm. Измерение давления $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CO}_2$ смесей производилось с помощью датчика давления DVR5 (паспортная погрешность — 1 mbar). Давление паров воды менялось от 0.092 до 0.0123 mbar и определялось с помощью датчика MKS Baratron, имеющего паспортную погрешность 0.25%. Все измерения проводились при комнатной температуре и спектральном разрешении $0.01\text{--}0.012\text{ cm}^{-1}$. Разрешение выбиралось таким образом, чтобы оно было меньше ширины линий поглощения водяного пара для каждого давления буферного газа. Диаметр апертуры интерферометра был

установлен в соответствии с разрешением спектрометра и составлял 1.15 mm. Аподизация была выполнена с помощью функции boxcar. Для улучшения отношения сигнал/шум при измерении спектров поглощения для каждого буферного газа проводилось 3000 сканирований. Отношение сигнал/шум было определено с помощью стандартной программы OPUS 6.5 и равнялось 2500 для единичного поглощения.

Для определения параметров линий поглощения молекулы воды использовалась процедура одновременной подгонки с помощью метода наименьших квадратов спектров, зарегистрированных при разных экспериментальных условиях. Был использован профиль Фойгта, учитывающий зависимость уширения и сдвига от скоростей сталкивающихся молекул (квадратичный контур Фойгта (qSDV), для которого достаточно простой алгоритм приведен в работах [17,18]). Определялись следующие параметры спектральных линий: положение центра, интенсивность, коэффициенты самоуширения, уширения и сдвига, индуцированные давлением углекислого газа, и параметр, характеризующий зависимость уширения от скорости сталкивающихся молекул. На рис. 1 показан пример подгонки одной из исследованных линий поглощения молекулы воды при использовании для аппроксимации двух моделей формы контура — традиционный контур Фойгта и профиль qSDV. Результаты аппроксимации с помощью контура Фойгта приведен в качестве примера. Нижняя панель показывает разность между экспериментальным и рассчитанным спектрами. Давление паров воды контролировалось по значениям интенсивностей линий поглощения, представленных в базе данных HITRAN [19], и в ходе выполнения экспериментальных работ изменения давления замечено не было.

Детальный анализ погрешностей определения параметров линий поглощения, зарегистрированных с помощью метода фурье-спектроскопии, проведен во многих работах, в том числе и наших (например, в [8]). Они зависят от погрешностей измерения давления, температуры, оптической длины и ошибок, возникающих при подгонке контура спектральной линии. Нами было показано, что к основным источникам неопределенности коэффициентов уширения спектральных линий можно отнести статистические ошибки, получаемые при подгонке параметров. Для анализа мы использовали зарегистрированные с высоким отношением сигнал/шум изолированные линии поглощения молекулы воды, либо линии, для которых легко учитывались все близко расположенные линии. Это позволило значительно уменьшить статистические ошибки подгонки и сделать вывод, что для линий поглощения молекулы воды, рассматриваемых в данной работе, общая погрешность определения коэффициентов уширения не превышает 1.5–2%.

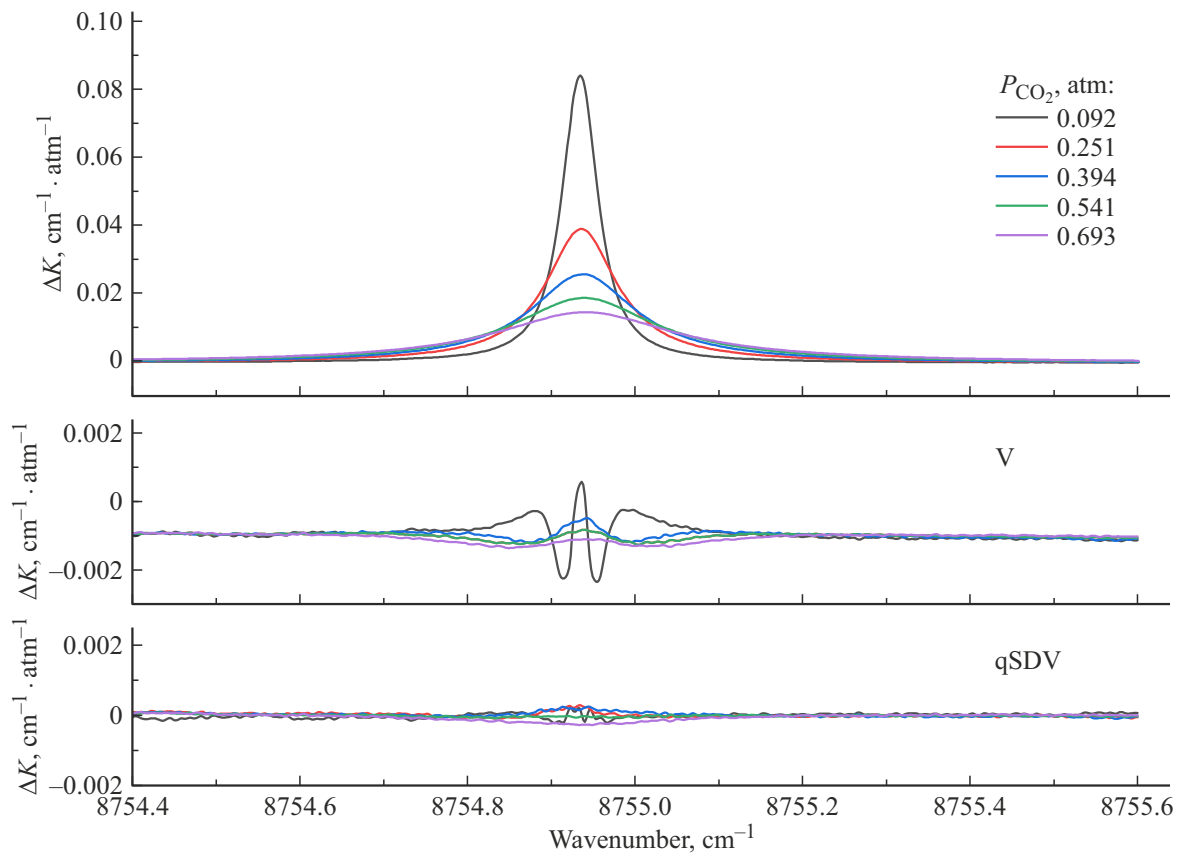


Рис. 1. Пример экспериментального спектра (линия поглощения H₂O с центром 8751.70991 см⁻¹) и отклонений между экспериментальным и рассчитанным спектрами при аппроксимации контурами V (средняя панель) и qSDV (нижняя панель).

3. Методика и детали расчетов

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 к экспериментальным значениям. Ранее мы использовали 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 [20].

Этот подход учитывает вклады всех каналов рассеяния, индуцируемых столкновениями молекул; для их расчета мы использовали вероятности переходов $D^2(ii'|l_1)$ и $D^2(ff'|l_1)$, восстановленные из коэффициентов Эйнштейна в списке линий BT2. При вычислении параметров уширения и сдвига линий [15] мы учитывали каналы рассеяния, индуцированные столкновениями и допустимые по симметрии. Чтобы выбрать коэффициенты Эйнштейна из 500 миллионов значений, представленных в полном списке BT2, необходима отсечка. Проведенный анализ показал, что можно пренебречь вкладом каналов рассеяния с $\omega_{i' i} > 700 \text{ cm}^{-1}$ и $K_a - K'_a > 3$.

Важно отметить, что использование списка линий BT2 позволяет рассчитывать параметры контура линий воды вплоть до предела диссоциации молекулы.

Здесь мы применили традиционный подход, когда выражение для полуширины представляется следующим образом:

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

Интеграл $\int dv \dots$ есть усреднение по столкновениям, $f(b, \dots)$ — некоторая функция, содержащая величины $D^2(ii'|l_1)$ и $D^2(ff'|l_1)$, которые зависят только от молекулярных постоянных поглощающей молекулы и которые связаны с каналами рассеяния $i \rightarrow i'$ и $f \rightarrow f'$, b — прицельное расстояние, v — начальная скорость столкновения, l_1 и l_2 — индекс мультиплетности для поглощающей и уширяющей молекул. Подынтегральное выражение в (1) разлагаем в ряд и получаем [14]

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

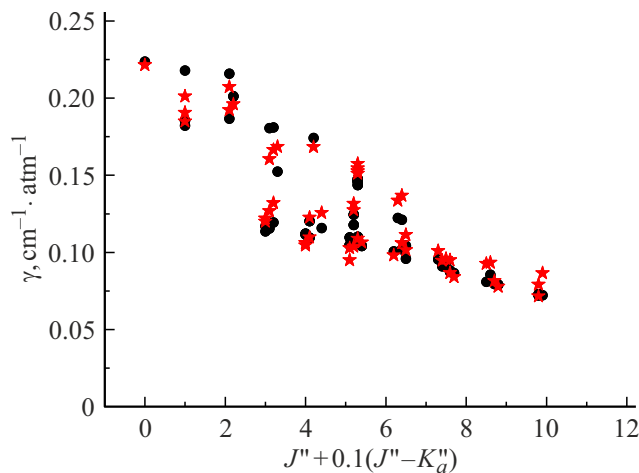


Рис. 2. Зависимость экспериментальных (звездочки) и расчетных (кружки), коэффициентов уширения линий поглощения $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, полученных в данной работе, от вращательных квантовых чисел.

$$A = \frac{n}{c} + \sum_{j_2} \rho(j_2) \int_0^\infty v dv b_0^2(v, j_2), \quad (2)$$

$b_0(v, j_2)$ — параметр прерывания, $\rho(j_2)$ — заселенность уровня j_2 уширяющей молекулы.

Функции эффективности каналов рассеяния можно представить в виде

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

где $P_{l_1 l_2}^{\text{ATC}}(\omega)$ — функция эффективности взаимодействия в приближении Андерсона–Тсао–Карнатта, а выражение в квадратных скобках в равенстве (3) представимо в виде J -зависимых выражений, параметры которых подгоняются к экспериментальным значениям полуширин.

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

$$C = c_1(c_2 \sqrt{J} + 1), \quad (4)$$

где c_1, c_2 — подгоночные параметры. Вид корректирующего фактора определяется из анализа вращательной зависимости полуширин линий CO_2 .

При столкновениях молекул H_2O и CO_2 главный вклад в уширение дает взаимодействие между дипольным моментом водяного пара (1.8549 D для основного состояния) и квадрупольным моментом углекислого газа (4.02 DÅ). Существенную роль играют индукционное и дисперсионное взаимодействия, а также электростатические взаимодействия более высоких порядков, в первую очередь квадруполь-квадрупольные взаимодействия ($Q_{bb}(\text{H}_2\text{O}) = -0.13$, $Q_{cc}(\text{H}_2\text{O}) = -2.50$, $Q_{aa}(\text{H}_2\text{O}) = 2.63$ DÅ, где a, b и c представляют собой оси инерции).

4. Обсуждение результатов

В спектральной области 8830–9000 cm^{-1} большинство переходов относятся к колебательно-вращательной полосе $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, которая является наиболее сильной полосой в исследуемом спектральном диапазоне, еще несколько переходов принадлежат полосам $2\nu_1 + \nu_2$ (5 линий), $6\nu_2$ (1 линия), $\nu_1 + 3\nu_2$ (1 линия), $3\nu_2 + \nu_3$ (1 линия) (табл. 1). В данной работе детальный анализ был проведен для 50 линий R-ветви. На рис. 2 представлены измеренные (контур qSDV) и вычисленные нами коэффициенты уширения линий водяного пара давлением углекислого газа в зависимости от $J'' + 0.5(J'' - K''_a)$. Из рисунка также видно хорошее согласие вращательных зависимостей наших экспериментальных и расчетных значений. Среднеквадратичное отклонение (СКО) данных равно $0.0089 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, что соответствует 5.7%. Полученные полуширины линий хорошо согласуются с рассчитанными Гамашем по методу Робера–Бонами [11]: СКО вычисленных данных [11] и наших измеренных равно $0.0129 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, а наших вычисленных — $0.0128 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

Было проведено сравнение экспериментальных полуширин линий, полученных в данной работе и в наших предыдущих публикациях, для полос перпендикулярного типа — полосы ν_3 [7], $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_2 + \nu_3$ [8], $\nu_2 + \nu_3$ [9], $2\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ [10]. На рис. 3 видны одинаковые зависимости полуширин линий от вращательных квантовых чисел для различных полос поглощения, причем номеру линии соответствует коэффициент уширения с одними и теми же значениями вращательных квантовых чисел верхнего и нижнего колебательных состояний. В табл. 2 приведены СКО полученных нами полуширин линий и экспериментальных данных [7–10].

Ранее в наших работах (например, в [21]) для $\text{H}_2\text{O}-(\text{He}, \text{Ar}, \text{Kr} \text{ и } \text{Xe})$ было показано наличие зависи-

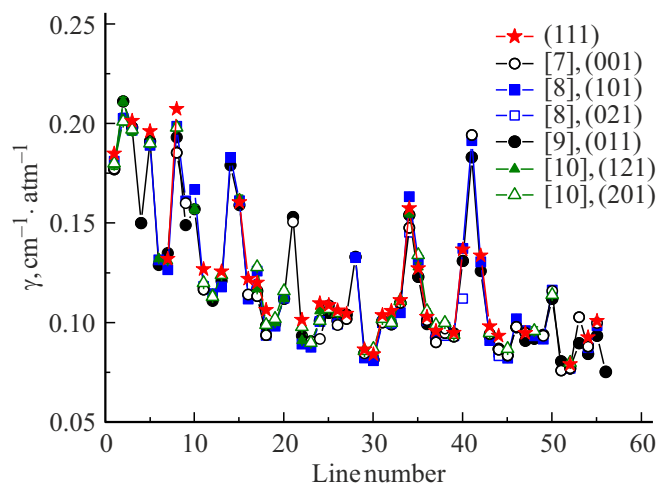


Рис. 3. Экспериментальные полуширины (контур qSDV) линий поглощения H_2O , полученные в данной работе (звездочки) и в работах [7–10], в скобках приведены колебательные квантовые числа верхнего состояния.

Таблица 1. Коэффициенты уширения линий поглощения молекулы воды в области 8830–9000 cm^{-1}

| $\nu_{\text{HTRAN}}, \text{cm}^{-1}$ | $\nu_1\nu_2\nu_3$ | $J'K'_aK'_c$ | $J''K''_aK''_c$ | Эксперимент | | Расчет |
|--------------------------------------|-------------------|--------------|-----------------|--|--|--|
| | | | | $\gamma, \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ | $\gamma^2, \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ | $\gamma, \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ |
| 8830.230601 | 1 1 1 | 1 0 1 | 0 0 0 | 0.2215(11) | 0.0427(12) | 0.2237 |
| 8842.895688 | 2 1 0 | 4 1 4 | 3 0 3 | 0.1685(12) | 0.0451(11) | 0.1524 |
| 8848.069690 | 1 1 1 | 2 1 2 | 1 1 1 | 0.1849(13) | 0.0418(11) | 0.1822 |
| 8857.463816 | 2 1 0 | 2 2 1 | 1 1 0 | 0.1906(10) | 0.0387(10) | 0.1853 |
| 8861.124522 | 1 1 1 | 2 1 1 | 1 1 0 | 0.2012(16) | 0.0432(8) | 0.2180 |
| 8869.871481 | 1 1 1 | 3 0 3 | 2 0 2 | 0.1961(14) | 0.0403(12) | 0.2012 |
| 8874.582623 | 2 1 0 | 3 2 2 | 2 1 1 | 0.1923(11) | 0.0455(9) | 0.1867 |
| 8882.871916 | 1 1 1 | 4 1 4 | 3 1 3 | 0.1320(18) | 0.0320(12) | 0.1194 |
| 8884.497013 | 1 1 1 | 3 1 2 | 2 1 1 | 0.2072(10) | 0.0550(11) | 0.2159 |
| 8887.786580 | 2 1 0 | 4 2 3 | 3 1 2 | 0.1665(9) | 0.0226(9) | 0.1810 |
| 8899.130581 | 1 1 1 | 4 2 3 | 3 2 2 | 0.1268(8) | 0.0345(9) | 0.1155 |
| 8899.692123 | 1 1 1 | 5 0 5 | 4 0 4 | 0.1257(11) | 0.0290(8) | 0.1158 |
| 8907.902475 | 1 1 1 | 4 3 2 | 3 3 1 | 0.1221(13) | 0.0365(9) | 0.1136 |
| 8909.111042 | 1 1 1 | 4 3 1 | 3 3 0 | 0.1201(13) | 0.0283(10) | 0.1169 |
| 8909.361899 | 1 1 1 | 4 2 2 | 3 2 1 | 0.1605(12) | 0.0343(9) | 0.1806 |
| 8912.255288 | 1 1 1 | 6 1 6 | 5 1 5 | 0.1064(12) | 0.0277(8) | 0.1041 |
| 8925.221812 | 1 1 1 | 7 1 7 | 6 1 6 | 0.1015(11) | 0.0266(9) | 0.0959 |
| 8928.477583 | 1 1 1 | 5 3 3 | 4 3 2 | 0.1098(13) | 0.0262(9) | 0.1095 |
| 8932.529234 | 1 1 1 | 5 3 2 | 4 3 1 | 0.1226(9) | 0.0283(8) | 0.1203 |
| 8933.461795 | 1 1 1 | 5 2 3 | 4 2 2 | 0.1683(8) | 0.0375(10) | 0.1742 |
| 8934.739864 | 1 1 1 | 6 2 5 | 5 2 4 | 0.1089(8) | 0.0211(8) | 0.1102 |
| 8936.261269 | 1 1 1 | 5 4 2 | 4 4 1 | 0.1062(12) | 0.0198(10) | 0.1116 |
| 8936.408647 | 1 1 1 | 5 4 1 | 4 4 0 | 0.1045(14) | 0.0146(11) | 0.1122 |
| 8937.130081 | 1 1 1 | 8 1 8 | 7 1 7 | 0.0867(13) | 0.0149(10) | 0.0873 |
| 8937.233391 | 1 1 1 | 8 0 8 | 7 0 7 | 0.0842(9) | 0.0149(7) | 0.0866 |
| 8948.149016 | 1 1 1 | 9 0 9 | 8 0 8 | 0.0778(8) | 0.0117(6) | 0.0791 |
| 8948.441599 | 1 1 1 | 9 1 9 | 8 1 8 | 0.0815(9) | 0.0141(7) | 0.0794 |
| 8948.763184 | 1 1 1 | 6 3 4 | 5 3 3 | 0.1039(9) | 0.0164(6) | 0.1079 |
| 8950.333776 | 1 1 1 | 7 2 6 | 6 2 5 | 0.1060(14) | 0.0234(7) | 0.1019 |
| 8953.478657 | 1 1 1 | 6 2 4 | 5 2 3 | 0.1574(15) | 0.0306(9) | 0.1475 |
| 8954.129705 | 0 6 0 | 6 1 6 | 5 2 3 | 0.1545(15) | 0.0213(10) | 0.1436 |
| 8955.053438 | 1 1 1 | 7 1 6 | 6 1 5 | 0.1114(13) | 0.0181(11) | 0.1043 |
| 8955.722146 | 1 3 0 | 6 5 2 | 5 2 3 | 0.1526(10) | 0.0255(9) | 0.1458 |
| 8956.293315 | 1 1 1 | 6 3 3 | 5 3 2 | 0.1274(14) | 0.0275(11) | 0.1245 |
| 8957.196631 | 1 1 1 | 6 4 3 | 5 4 2 | 0.0951(10) | 0.0115(9) | 0.1048 |
| 8957.600737 | 1 1 1 | 10 1 10 | 9 1 9 | 0.0716(14) | 0.0075(11) | 0.0722 |

Таблица 1. (продолжение).

| | | | | | | |
|-------------|-------|---------|-------|------------|-------------|--------|
| 8957.866487 | 1 1 1 | 6 4 2 | 5 4 1 | 0.1029(11) | 0.0192(10) | 0.1096 |
| 8958.633668 | 1 1 1 | 10 0 10 | 9 0 9 | 0.0866(12) | 0.0165(9) | 0.0721 |
| 8961.842845 | 0 3 1 | 6 5 1 | 5 3 2 | 0.1317(11) | 0.0266(9) | 0.1178 |
| 8964.611678 | 1 1 1 | 8 2 7 | 7 2 6 | 0.0959(13) | 0.0165(8) | 0.0932 |
| 8967.232470 | 1 1 1 | 8 1 7 | 7 1 6 | 0.0950(12) | 0.0158(9) | 0.0884 |
| 8967.743259 | 2 1 0 | 6 3 4 | 5 2 3 | 0.1510(11) | 0.0224(8) | 0.1464 |
| 8977.364277 | 1 1 1 | 7 4 4 | 6 4 3 | 0.0982(14) | 0.0195(9) | 0.1007 |
| 8978.857349 | 1 1 1 | 9 2 8 | 8 2 7 | 0.0935(12) | 0.0166(8) | 0.0856 |
| 8982.124336 | 1 1 1 | 7 2 5 | 6 2 4 | 0.1368(13) | 0.0355(9) | 0.1211 |
| 8982.757999 | 1 1 1 | 7 3 4 | 6 3 3 | 0.1337(14) | 0.03139(12) | 0.1223 |
| 8983.703963 | 1 1 1 | 8 3 6 | 7 3 5 | 0.0948(9) | 0.0140(10) | 0.0909 |
| 8989.799691 | 1 1 1 | 10 1 9 | 9 1 8 | 0.0792(9) | 0.0101(9) | 0.0730 |
| 8998.963587 | 1 1 1 | 9 3 7 | 8 3 6 | 0.0927(10) | 0.0212(9) | 0.0809 |
| 9001.653216 | 1 1 1 | 8 4 4 | 7 4 3 | 0.1009(9) | 0.0266(8) | 0.0954 |
| 9004.172600 | 1 1 1 | 8 3 5 | 7 3 4 | 0.1358(14) | 0.0329(11) | 0.1149 |

Примечание. ν_1, ν_2, ν_3 — колебательные квантовые числа верхнего уровня, $J'K'_aK'_c$ и $J''K''_aK''_c$ — вращательные квантовые числа верхнего и нижнего состояний соответственно, γ — коэффициенты уширения линий поглощения H_2O , индуцированных давлением CO_2 , γ^2 — параметры, характеризующие зависимость уширения от скорости сталкивающихся молекул.

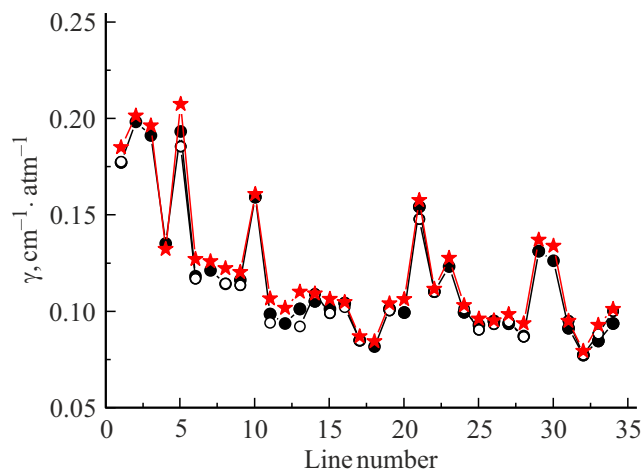


Рис. 4. Экспериментальные полуширины линий поглощения H_2O , полученные в данной работе в полосе $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ (звездочки), в работе [7] в полосе ν_3 (светлые кружки) и в работе [9] в полосе $\nu_2 + \nu_3$ (черные кружки).

мости коэффициентов уширения линий поглощения молекулы воды от колебательных квантовых чисел — с ростом колебательного возбуждения увеличивались значения коэффициентов уширения, причем эта зависимость явно проявлялась при изменении колебательных квантовых чисел ν_1 и ν_3 , при изменении ν_2 она очень слабая. Интересно рассмотреть подобные зависимости для случая уширения линий углекислым газом. Мы взя-

ли два набора линий поглощения, принадлежащих полосам ν_3 , $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$. Из рис. 4 видно, что полуширины всех линий, за исключением двух в полосе $\nu_2 + \nu_3$, меньше чем в полосе $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, разница в среднем составляет 4.6%; полуширины линий поглощения полос ν_3 и $\nu_2 + \nu_3$ совпадают в пределах экспериментальной погрешности, разница составляет 2.2%. Для второго набора данных такие четкие зависимости не наблюдаются. Хотя рассмотрены линии полос, отличающихся только возбуждением изгибного колебания, имеется различие в коэффициентах уширения линий поглощения H_2O с одинаковым набором вращательных квантовых чисел. Из рис. 5 видно, что большинство линий в полосе $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ уширены в среднем сильнее, чем в полосах $\nu_1 + \nu_3$ и $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, на 4.3 и 2.9% соответственно. Полученные различия можно объяснить тем, что, исходя из целей гранта РНФ, были определены параметры всех сильных линий поглощения молекулы воды, включая находящиеся под одним контуром [8].

5. Заключение

В спектральной области $8830-9000\text{ cm}^{-1}$ определены коэффициенты уширения для 50 наиболее сильных линий поглощения молекулы воды колебательно-вращательных полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_2$, $6\nu_2$, $\nu_1 + 3\nu_2$ и $3\nu_2 + \nu_3$. Полученные с помощью модифицированного контура Фойгта (qSDV) коэффициенты уширения

Таблица 2. Среднеквадратичные отклонения наших измеренных/вычисленных и экспериментальных [8–11] коэффициентов уширения линий R-ветви H₂O давлением CO₂

| Источник | Полосы | СКО, cm ⁻¹ ·atm ⁻¹ |
|------------------|--|--|
| Эксперимент [7] | ν_3 | 0.0078 |
| Эксперимент [8] | $\nu_1 + \nu_3, 2\nu_2 + \nu_3$ | 0.0105 |
| Эксперимент [9] | $\nu_2 + \nu_3$ | 0.0059 |
| Эксперимент [10] | $2\nu_1 + \nu_3, \nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ | 0.0091 |
| Расчет [7] | ν_3 | 0.0095 |
| Расчет [8] | $\nu_1 + \nu_3, 2\nu_2 + \nu_3$ | 0.0109 |
| Расчет [9] | $\nu_2 + \nu_3$ | 0.0088 |
| Расчет [10] | $2\nu_1 + \nu_3, \nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ | 0.0114 |

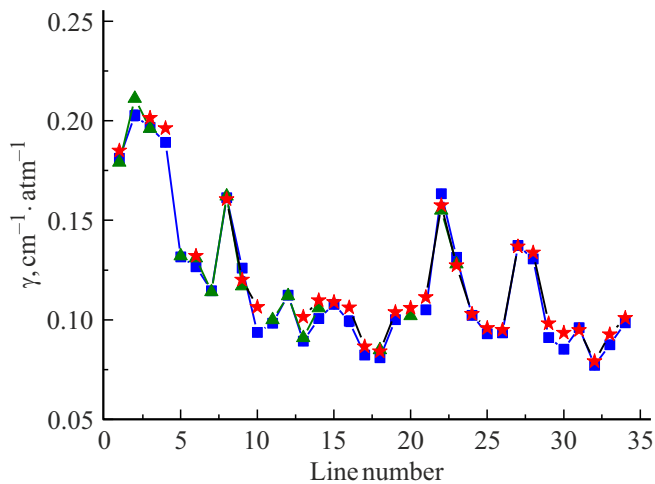


Рис. 5. Экспериментальные полуширины линий поглощения H₂O, полученные в данной работе в полосе $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ (звездочки), в работе [8] в полосе $\nu_1 + \nu_3$ (квадраты), в работе [10] в полосе $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ (треугольники).

находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [7–11]. Использование для аппроксимации линий поглощения молекулы H₂O, уширенных давлением CO₂, современных моделей формы контура позволило получить новые высокоточные значения коэффициентов уширения, которые описывают спектры на уровне экспериментальной погрешности. Проведенные полуэмпирическим методом расчеты хорошо согласуются с измерениями.

Полученные в работе параметры линий поглощения молекулы воды, уширенных давлением углекислого газа, позволят более точно определять концентрацию H₂O в углекислотных атмосферах планет и рассчитывать эти параметры для других спектральных областей. Дальнейший прогресс заключается в экспериментальном и теоретическом исследовании сдвигов линий H₂O–CO₂ и

получении их точных значений в широком спектральном диапазоне.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (грант № 24-22-00170).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] O. Korablev, F. Montmessin, A. Trokhimovskiy, A.A. Fedorova, A.V. Shakun, A.V. Grigoriev, B.E. Moshkin, N.I. Ignatiev, F. Forget, F. Lefèvre, K. Anufreychik, I. Dzuban, Y.S. Ivanov, Y.K. Kalinnikov, T.O. Kozlova, A. Kungurov, V. Makarov, F. Martynovich, I. Maslov, D. Merzlyakov, P.P. Moiseev, Y. Nikolskiy, A. Patrakeev, D. Patsaev, A. Santos-Skripko, O. Sazonov, N. Semena, A. Semenov, V. Shashkin, A. Sidorov, A.V. Stepanov, I. Stupin, D. Timonin, A.Y. Titov, A. Viktorov, A. Zharkov, F. Altieri, G. Arnold, D.A. Belyaev, J.L. Bertaux, D.S. Betsis, N. Duxbury, T. Encrenaz, T. Fouchet, J.-C. Gérard, D. Grassi, S. Guerlet, P. Hartogh, Y. Kasaba, I. Khatuntsev, V.A. Krasnopolsky, R.O. Kuzmin, E. Lellouch, M.A. Lopez-Valverde, M. Luginin, A. Määttänen, E. Marcq, J. Martin Torres, A.S. Medvedev, E. Millour, K.S. Olsen, M.R. Patel, C. Quantin-Nataf, A.V. Rodin, V.I. Shematovich, I. Thomas, N. Thomas, L. Vazquez, M. Vincendon, V. Wilquet, C.F. Wilson, L.V. Zasova, L.M. Zelenyi, M.P. Zorzano. *Space Science Reviews*, **214**(1), 1 (2018). DOI: 10.1007/s11214-017-0437-6
- [2] N. Shaji. [электронный ресурс]. URL: <https://www.lpi.usra.edu/vexag/meetings/archive/vexag17/presentations/Nigar.pdf>
- [3] D.A. Gorinov, N.A. Eismont, I.D. Kovalenko, A.S. Abbakumov, S.A. Bober. *Solar System Research*. **53** (7), 506–510 (2019). DOI: 10.1134/S0038094619070244
- [4] L.R. Brown, C.M. Humphrey, R.R. Gamache. *J. Mol. Spectrosc.*, **246**, 1 (2007). DOI: 10.1016/j.jms.2007.07.010
- [5] R.R. Gamache, S.P. Neshyba, J.J. Plateaux, A. Barbe, L. Regalia, J.B. Pollack. *J. Mol. Spectrosc.*, **170**, 131 (1995). DOI: 10.1006/jmsp.1995.1060
- [6] E. Ducreux, B. Grouiez, S. Robert, M. Lepere, B. Vispoel, R.R. Gamache, L. Regalia. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **323**, 109026 (2024). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2024.109026
- [7] V.M. Deichuli, T.M. Petrova, A.A. Solodov, A.M. Solodov. *Atmosph. Ocean. Opt.*, **35**, 634 (2022).
- [8] V.M. Deichuli, T.M. Petrova, A.A. Solodov, A.M. Solodov, A.A. Fedorova. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **293**, 108386 (2022). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2023.108850
- [9] T.M. Petrova, A.M. Solodov, A.A. Solodov, V.M. Deichuli, N.N. Lavrentieva, A.S. Dudaryonok. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **311**, 108757 (2023). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2023.108757
- [10] Y.G. Borkov, T.M. Petrova, A.M. Solodov, A.A. Solodov. *J. Mol. Spectrosc.*, **344**, 39 (2018). DOI: 10.1016/j.jms.2017.10.010
- [11] L. Régalia, E. Cousin, R.R. Gamache, B. Vispoel, S. Robert, X. Thomas. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **231**, 126 (2019). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.04.012

- [12] D. Robert, J. Bonamy. *J. Phys. France*, **40**, 923 (1979). DOI: 10.1051/jphys:019790040010092300
- [13] Q. Ma, R.H. Tipping, C. Boulet. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **103**, 588 (2007). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2006.08.001
- [14] A.D. Bykov, N.N. Lavrentieva, L.N. Sinita. *Mol. Phys.*, **102**, 1653 (2004). DOI: 10.1080/00268970410001725765
- [15] Н.Н. Лаврентьева, Б.А. Воронин, А.А. Федорова. *Опт. и спектр.*, **118** (1), 13 (2015). [N.N. Lavrentieva, B.A. Voronin, A.A. Fedorova. *Opt. Spectr.*, **118** (1), 11 (2015). DOI: 10.1134/S0030400X15010178].
- [16] V.M. Deichuli, T.M. Petrova, A.A. Solodov, A.M. Solodov, V.I. Starikov. *Mol. Phys.*, **121**, 5 (2023). DOI: 10.1080/00268976.2023.2216133
- [17] N.H. Ngo, D. Lisak, H. Tran, J.-M. Hartmann. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **129**, 89 (2013). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.05.034
- [18] H. Tran, N.H. Ngo, J.-M. Hartmann. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **129**, 199 (2013). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.06.015
- [19] I.E. Gordon, L.S. Rothman, R.J. Hargreaves, R. Hashemi, E.V. Karlovets, F.M. Skinner, E.K. Conway, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P. Wcisło, A.A. Finenko, K. Nelson, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K.V. Chance, A. Coustenis, B.J. Drouin, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Jacquemart, E.J. Mlawer, A.V. Nikitin, V.I. Perevalov, M. Rotger, J. Tennyson, G.C. Toon, H. Tran, V.G. Tyuterev, E.M. Adkins, A. Baker, A. Barbe, E. Cané, A.G. Császár, A. Dudaryonok, O. Egorov, A.J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, J.J. Harrison, J.-M. Hartmann, V.-M. Horneman, X. Huang, T. Karman, J. Karns, S. Kassi, I. Kleiner, V. Kofman, F. Kwabia-Tchana, N.N. Lavrentieva, T.J. Lee, D.A. Long, A.A. Lukashvskaya, O.M. Lyulin, V.Yu. Makhnev, W. Matt, S.T. Massie, M. Melosso, S.N. Mikhailenko, D. Mondelain, H.S.P. Müller, O.V. Naumenko, A. Perrin, P.L. Polyansky, E. Raddaoui, P.L. Raston, Z.D. Reed, M. Rey, C. Richard, R. Tóbiás, I. Sadiq, D.W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamassia, S.A. Tashkun, J. Vander Auwera, I.A. Vasilenko, A.A. Viganin, G.L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, S.N. Yurchenko. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **277**, 107949 (2022). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949
- [20] R.J. Barber, J. Tennyson, G.J. Harris, R.N. Tolchenov. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **368**, 1087 (2006). DOI: 10.1111/j.1365-2966.2006.10184.x
- [21] В.И. Стариков, Т.М. Петрова, А.М. Солодов, А.А. Солодов, В.М. Дейчули. *Опт. атмосфер. и океана*. **36**, 262 (2023). DOI: 10.15372/AOO20230403.