

Неполиномиальное представление коэффициентов уширения линий поглощения озона давлением азота, кислорода, воздуха и собственным давлением

В.И. Стариков¹, С.Н. Михайленко^{2*}

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

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

Поступила в редакцию 4.03.2021 г.

Из известных экспериментальных данных по коэффициентам уширения γ линий поглощения молекулы озона давлением азота, кислорода, воздуха и собственным давлением определены параметры неполиномиальной аналитической модели $\gamma(\text{sur})$. В асимптотике предложенная модель дает конечное значение для коэффициентов γ . Средняя точность воспроизведения экспериментальных данных – лучше 3% для нескольких тысяч линий с квантовыми числами до $J = 60$. Проведено сравнение результатов расчета по предложенной модели с результатами, полученными с использованием полиномиальных представлений для коэффициентов уширения.

Ключевые слова: молекула озона, параметры уширения, неполиномиальное представление; ozone molecule, spectral line broadening, nonpolynomial representation.

Введение

Исследование спектров молекулы озона имеет большую историю благодаря его особой роли в атмосфере Земли. Атмосферный озон относится к парниковым газам, защищает земную поверхность от солнечного ультрафиолетового излучения и участвует в фотохимических реакциях, протекающих в тропосфере. Молекула озона, наряду с молекулами водяного пара и углекислого газа, изучается весьма активно. Обзор более 150 оригинальных работ по экспериментальному и теоретическому исследованию спектров озона лишь за период с 2000 по 2015 г. дан в [1].

К настоящему времени в спектрах поглощения озона идентифицировано более 250 тыс. колебательно-вращательных (КВ) переходов, в том числе переходов на уровни энергий с большими вращательными квантовыми числами $J \leq 75$, $K_a \leq 23$. Наиболее интенсивные полосы поглощения ν_1/ν_3 , $\nu_1 + \nu_2/\nu_2 + \nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$ сосредоточены в районах 10; 5,7 и 4,7 мкм соответственно.

Из всех вопросов, связанных с изучением КВ-спектров поглощения озона, в настоящей работе обсуждается вопрос об аналитическом представлении коэффициентов γ , описывающих уширение линий поглощения молекулы озона давлением азота, кислорода, воздуха и собственным давлением.

Аналитическое представление для коэффициентов γ очень удобно, поскольку позволяет проводить интерполяцию вычисленных по модели значений γ без использования информации о КВ-уровнях энергий молекул и их волновых функциях, а также о потенциале взаимодействия молекулы с молекулами возмущающего газа.

Предварительно параметры модели определяют из совокупности экспериментальных данных, полученных для переходов $(i) = (0, 0, 0) [J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (f) = (\nu_1, \nu_2, \nu_3) [J_f K_{af} K_{cf}]$. Здесь ν_1, ν_2, ν_3 – колебательные, J, K_a, K_c – вращательные квантовые числа начального (i) и конечного (f) КВ-состояний молекулы в переходе $(i) \rightarrow (f)$. Далее параметры модели используют для расчета коэффициентов γ для переходов с другими вращательными квантовыми числами из того диапазона, что был использован при определении параметров модели. Эта процедура позволяет существенно расширить базу данных коэффициентов γ . Однако вопрос об экстраполяции вычисленных по модели значений γ на переходы с более высокими значениями вращательных и колебательных квантовых чисел не изучен. Комментарии к полиномиальному (по вращательным квантовым числам) представлению γ сводятся к тому, что от таких расчетов следует либо вообще отказаться [2], либо использовать полученные параметры с большой осторожностью [3].

Целями настоящей работы являются, во-первых, получение на основе имеющегося в литературе набора экспериментальных данных для коэффициентов γ

* Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru); Семен Николаевич Михайленко (semen@iao.ru).

параметров неполиномиальной модели $\gamma(\text{sur})$ для случаев уширения линий поглощения молекулы озона давлением азота, кислорода, воздуха и собственным давлением. Во-вторых, сравнительный анализ интерполяционных и экстраполяционных свойств модели $\gamma(\text{sur})$ и существующих в литературе полиномиальных моделей $\gamma(\text{pol})$ для коэффициентов γ .

Неполиномиальная модель

Неполиномиальная по вращательным квантовым числам J , K_a , K_c аналитическая модель $\gamma(\text{sur})$, используемая в данной работе, имеет вид

$$\gamma(\text{sur}) = x_{10} + x_2 \left\{ \frac{1}{\text{Cosh}[x_3(K_{ai} - x_4)]} + \frac{1}{\text{Cosh}[x_3(K_{af} - x_4)]} \right\}. \quad (1)$$

Здесь величины

$$x_2 = \frac{x_{20}(1 + t_{21}v_1 + t_{22}v_2 + t_{23}v_3)}{\text{Cosh}[x_{21}(J_i + J_f) + x_{22}(K_{ci} + K_{cf})]} \quad (2)$$

и

$$x_k = x_{k0} + x_{k1}(J_i + J_f) \quad (3)$$

с $k = 3, 4$ являются функциями колебательных и вращательных квантовых чисел J и K_c . Функция $1/\text{Cosh}[x_3(K_{ai} - x_4)]$ из (1) моделирует резонансную функцию (для диполь-дипольного или диполь-квадрольного взаимодействия) из теории столкновительного уширения линий молекул [4]. Функция x_2 (уравнение (2)) эмпирическая, поэтому и модель $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) может быть названа эмпирической. Параметры x_{10} , x_{2l} ($l = 0, 1, 2$), x_{kp} ($k = 3, 4$; $p = 0, 1$) и t_{2s} ($s = 1, 2, 3$) являются подгоночными. Параметры t_{2s} определяют колебательную зависимость модели $\gamma(\text{sur})$. Применение модели $\gamma(\text{sur})$ (1) (с различными формами функции x_2) к расчету коэффициентов γ линий поглощения молекул атмосферных газов, уширенных давлением воздуха, азота, кислорода и давлением одноатомных газов, рассмотрено в [4].

Два варианта для $\gamma(\text{sur})$ были использованы ранее в [5, 6] для описания ограниченного набора (а именно для вращательной полосы и полосы v_2) коэффициентов уширения γ в случае уширения линий поглощения озона кислородом, воздухом и собственным давлением.

Параметры модели $\gamma(\text{sur})$ определялись в настоящей работе методом наименьших квадратов из подгонки вычисленных значений коэффициентов уширения $\gamma(\text{calc})$ по формуле (1)–(3) к известным экспериментальным коэффициентам $\gamma(\text{exp})$. Качество расчетов коэффициента γ для отдельной линии определялось с помощью величины

$$\chi = 100\% \cdot |1,0 - \gamma(\text{calc})/\gamma(\text{exp})|, \quad (4)$$

а для набора линий, например для линий выбранной полосы или выбранного спектрального диапазона, с помощью величины

$$\chi_{av} = 100\% \cdot \sum_{i=1}^N |1 - \gamma_i(\text{calc})/\gamma_i(\text{exp})| / N, \quad (5)$$

где N — число участвующих в подгонке линий в соответствующей выборке; i — номер линии в выборке.

Результаты расчетов

Для каждого уширяющего газа была проанализирована возможность совместного использования экспериментальных данных из различных работ для определения параметров модели (1)–(3).

Уширение азотом и кислородом

В табл. 1 представлена информация об использованных экспериментальных (или частично вычисленных в [7]) данных по коэффициентам γ_{N_2} и γ_{O_2} . Поскольку все данные по параметрам уширения для молекулы озона относятся к линиям холодных полос, у которых нижним колебательным состоянием является основное ($v_1 = 0$, $v_2 = 0$, $v_3 = 0$), то далее для обозначения полосы мы указываем только верхнее колебательное состояние, на которое осуществляется переход. Как видно из табл. 1, экспериментальные данные имеются лишь для вращательной полосы, фундаментальных полос v_1 и v_3 , а также для полосы $v_1 + v_3$. Кроме того, большую часть параметров уширения азотом для вращательной полосы пришлось извлекать из данных по уширению воздухом и кислородом, опубликованным Larsen et. al. [8]. Параметры были пересчитаны с помощью соотношения

$$\gamma_{\text{air}} = 0,79\gamma_{N_2} + 0,21\gamma_{O_2}, \quad (6)$$

в котором γ_{air} , γ_{N_2} и γ_{O_2} — коэффициенты уширения воздухом, азотом и кислородом.

Значения $\text{Max}(J_i, K_{ai})$ в табл. 1 определяют максимальные значения квантовых чисел J_i и K_{ai} в переходах (i) \rightarrow (f); N в табл. 1 (и далее в табл. 2, 4 и 5) означает число линий, для которых изменены параметры уширения. Как видно из табл. 1, в рамках модели (1)–(3) не удается с приемлемой точностью описать параметры уширения из [13, 14] для полос v_1 и v_3 , а также данные из [12] по вращательной полосе. Для этих данных χ_{av} значительно превышает χ_{av} для данных из других источников (например, [8, 10]). По этому признаку они несовместимы с остальными данными, в связи с чем исключены из финальной процедуры определения параметров модели. Полученные параметры модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) приведены во втором и третьем столбцах табл. 2.

Таблица 1

Данные для коэффициентов уширения линий поглощения озона давлением N₂ и O₂ (T = 296 K), используемые для определения параметров модели γ (sur) (1)–(3), и соответствующие значения χ_{av}

$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	Диапазон, см ⁻¹	N ₂			O ₂			Ссылка
		N	Max (J _{is} , K _{ai})	χ_{av} , %	N	Max (J _{is} , K _{ai})	χ_{av} , %	
0 0 0	50–90	101*	(34, 11)	3,2	101	(35, 11)	2,2	[8]
0 0 0	16,6	1	(34, 1)	4,3	1	(34, 1)	0,5	[9]
0 0 0	10–17	5	(34, 2)	3,1	5	(34, 2)	2,7	[10]
0 0 0	10,067	1	(13, 1)	1,9	1	(13, 1)	1,9	[11]
0 0 0	18–21	2**	(16, 5)	11,0	2**	(16, 5)	13,9	[12]
1 0 0	1113–1137	40***	(40, 2)	2,4	40***	(40, 2)	2,0	[7]
1 0 0	1113–1337	40	(40, 2)	2,8	40	(40, 2)	3,0	[7]
1 0 0	1120–1139	7**	(43, 2)	14,8				[13]
0 0 1	998–1078	17**	(50, 12)	7,9				[14]
0 0 1	987–1180	141**	(52, 10)	7,6				[13]
1 0 1	2069–2134	147	(40, 11)	1,6	147	(40, 11)	1,8	[15, 16]
Всего	10–2134	335	(40, 11)	2,75	335	(40, 11)	2,3	[7–11, 15, 16]

* Получены с помощью соотношения (6) из экспериментальных значений γ_{air} и γ_{O_2} .

** Исключены из финальной обработки.

*** Вычисленные значения в [7] по полиномиальной модели из [3], см. предпоследний раздел.

Таблица 2

Параметры модели γ (sur) (1)–(3) для коэффициентов уширения линий озона давлением азота, кислорода, воздуха и собственным давлением, T = 296 K*

Параметр	O ₃ –N ₂	O ₃ –O ₂	O ₃ –air	O ₃ –air (MB)	O ₃ –O ₃
x_{10}	0,07029(52)	0,05870(37)	0,06895(24)	2,7890(36)	0,05313(744)
x_{20}	0,01107(43)	0,01035(31)	0,007471(24)	0,4889(471)	0,02701(361)
x_{21}	-0,02207(583)	-0,03467(366)	-0,02349(244)	-0,08771(1260)	0,009590(913)
x_{22}	0,07612(834)	0,09207(584)	0,07108(348)	0,0	0,0
x_{30}	0,1453(92)	0,09708(570)	0,1103(34)	0,1136***	0,09596(996)
t_{21}			0,1649(324)		0,0
t_{22}			0,4915(430)		0,0
N	335	335	1196	48	1323
χ_{av} , (1)–(3)	2,8	2,3	2,2 (5,1)**	3,7	3,9
χ_{av} , (8)	2,8	2,5	2,5	3,4	4,1

* Параметры x_{10} и x_{20} имеют размерность см⁻¹/атм (для пятого столбца – МГц/Тор), остальные параметры безразмерны.

** Результат расчета для 48 линий в микроволновом диапазоне из пятого столбца.

*** Фиксированное значение параметра. Значения χ_{av} , (1)–(3) и χ_{av} , (8) получены с использованием моделей (1)–(3) и (8) соответственно.

Таблица 3

Статистика обработки коэффициентов уширения азотом и кислородом

Диапазон отклонений	Число линий (% от общего количества линий)	
	γ_{N_2}	γ_{O_2}
$0 \leq \chi \leq 3\%$	210 (62,7%)	240 (71,6%)
$3\% < \chi \leq 6\%$	107 (31,9%)	76 (22,7%)
$6\% < \chi \leq 10\%$	13 (3,9%)	17 (5,1%)
$\chi > 10\%$	5 (1,5%)	2 (0,6%)

Уширение воздухом

Для случая уширения линий поглощения озона воздухом имеется гораздо больше экспериментальных данных, чем для случаев уширения азотом и кислородом. Информация о доступных в литературе данных суммирована в табл. 4. Видно, что наиболее обширные массивы данных получены для

Статистика для величин χ (4), определяющих точность расчета коэффициентов уширения γ для отдельных линий, для случаев уширения азотом и кислородом представлена в табл. 3. Видно, что для 94,6% линий в случае уширения азотом и 94,3% линий в случае уширения кислородом расхождение между экспериментальными и вычисленными значениями γ не превышает 6%. Максимальные расхождения не превышают 16,1%. Поскольку, как следует из литературы (см., например, [1, 8]), типичная погрешность в определении коэффициентов уширения лежит в пределах от 5 до 15%, то полученное согласие между экспериментальными и расчетными данными можно считать удовлетворительным. При обработке массива данных (см. табл. 1) параметры t_{2s} (s = 1, 2, 3) из формулы (2) остаются статистически неопределенными, поэтому о колебательной зависимости коэффициентов γ никаких выводов сделать нельзя.

полос ν_2 (12,5–15,87 мкм) и ν_1 (8,33–9,35 мкм) в широком диапазоне вращательных квантовых чисел (J, K_a): (45, 12) и (54, 12) соответственно.

Таблица 4

Экспериментальные данные для коэффициентов уширения линий поглощения озона давлением воздуха ($T = 296$ К), используемые для определения параметров модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3), и соответствующие значения χ_{av}

$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	Диапазон, см^{-1}	N	Max (J_i, K_{ai})	$\chi_{av}, \%$	Ссылка
0 0 0	20,06–20,7	18	(39, 8)	7,2	[17]
0 0 0	20–87	101	(34, 11)	3,4	[8]
0 0 0	16,6	1	(34, 1)	0,1	[9]
0 0 0	10–17	5*	(34, 2)	5,5	[10]
0 0 0	9,32–11,46	8	(24, 2)	7,1	[11]
0 0 0	6,9–25,1	16	(30, 5)	1,6	[18]
0 1 0	630–800	346	(45, 12)	2,3	[19]
1 0 0	1070–1200	537	(54, 12)	1,7	[20]
0 0 1	1070–1200	17	(60, 5)	2,9	[20]
0 0 1	998–1129	34**	(50, 14)	7,7	[14]
1 0 1	2069–2134	147	(40, 11)	1,8	[15, 16]
Всего	10–2134	1196	(60, 12)	2,2	[8–11, 15–20]

* Получены с использованием соотношения (6) для $\gamma_{\text{air}}(\text{exp})$ из экспериментальных значений γ_{N_2} и γ_{O_2} .

** Исключены из финальной обработки.

Параметры модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3), определенные из обработки всех 1196 значений γ_{air} , приведены в четвертом столбце табл. 2. В пятом столбце табл. 2 приведены параметры этой же модели, полученные из подгонки наиболее точных экспериментальных данных, определенных лишь для 48 микроволновых линий из [9–11, 17, 18]. Эти параметры предпочтительны при расчете коэффициентов γ для вращательной полосы. Отличные от нуля параметры t_{21} и t_{22} из четвертого столбца табл. 2 указывают на существующую зависимость измеренных коэффициентов γ_{air} от колебательных квантовых чисел ν_1 и ν_2 . Зависимость γ_{air} от ν_2 выражена более ярко, $t_{22} > t_{21}$, зависимость от ν_3 статистически не определима. Можно отметить плохую согласованность данных из [14] с данными, полученными в других работах, о чем свидетельствуют завышенные значения χ_{av} для данных из этого источника. Статистика качества обработки $\chi(4)$, полученная с параметрами модели из четвертого столбца табл. 2, следующая:

$$0 \leq \chi \leq 3\%, 875 \text{ линий (73,2\%);}$$

$$3\% < \chi \leq 6\%, 259 \text{ линий (21,7\%);}$$

$$6\% < \chi \leq 10\%, 46 \text{ линий (3,8\%);}$$

$$\chi > 10\%, 16 \text{ линий (1,3\%).}$$

Из этой статистики видно, что почти для 95% линий, включенных в обработку, расхождение между экспериментальными и вычисленными значениями γ_{air} не превышает 6%. Максимальное расхождение составляет 18,3%. Согласие между экспе-

риментальными и рассчитанными с использованием модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) коэффициентами γ_{air} , как и для случаев γ_{N_2} и γ_{O_2} , можно считать удовлетворительным.

Самоуширение

Наиболее обширный экспериментальный массив данных как по числу измеренных линий, так и по числу исследованных полос получен для случая уширения спектральных линий озона собственным давлением. Общая информация по имеющимся в литературе и использованным для определения параметров модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) экспериментальным данным γ_{self} приведена в табл. 5. Сами параметры модели представлены в последнем столбце табл. 2.

Таблица 5

Экспериментальные данные для коэффициентов самоуширения γ_{self} линий поглощения озона ($T = 296$ К), используемые для определения параметров модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3), и соответствующие значения χ_{av}

$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	Диапазон, см^{-1}	N	Max (J_i, K_{ai})	$\chi_{av}, \%$	Ссылка
0 0 0	20–87	106	(34, 11)	3,1	[8]
0 1 0	630–800	376	(45, 12)	4,3	[19]
1 0 0	1070–1200	481	(52, 12)	3,0	[20]
0 0 1	1070–1200	6	(48, 4)		[20]
1 0 1	2084–2085	14*	(26, 12)	22,7	[21]
1 1 1	2776–2777	8*	(10, 7)	8,8	[21]
0 1 0					
1 0 0					
0 1 1	732–2135	355	(48, 13)	4,6	[2]
1 0 1					
0 0 2					
Всего	20–2777	1323	(52, 13)	3,8	[2, 8, 19–21]

* Исключены из финальной обработки.

Статистика качества обработки $\chi(4)$, полученная с параметрами модели из последнего столбца табл. 2, выглядит так:

$$0 \leq \chi \leq 3\%, 688 \text{ линий (51,9\%);}$$

$$3\% < \chi \leq 6\%, 365 \text{ линий (27,6\%);}$$

$$6\% < \chi \leq 10\%, 187 \text{ линий (14,1\%);}$$

$$\chi > 10\%, 84 \text{ линии (6,3\%).}$$

Таким образом, для менее чем 80% линий, включенных в обработку, расхождение между экспериментальными и вычисленными значениями γ_{self} не превышает 6%. Максимальное расхождение составляет 23,7%. Средняя точность определения коэффициентов самоуширения, характеризуемая величиной χ_{av} (5), равна 3,8%. Для исключенных из финальной обработки данных из [21] указана точность от 6 до 12%. Эти данные несовместимы с остальными данными из табл. 5, для которых χ_{av} изменяется от 3,0 до 4,6%.

Сравнение с полуклассическим методом расчета

Наиболее качественные расчеты коэффициентов уширения линий озона собственным давлением, кислородом, азотом и воздухом, опубликованные в [22], получены с использованием метода CRB (complex implementation of the Robert–Bonamy theory). В этом разделе представлено сравнение некоторых экспериментальных данных по коэффициентам самоуширения с результатами вычислений по методу CRB и с использованием модели $\gamma(\text{sur})(1)–(3)$. Расчетные CRB значения взяты из [17, 18]. Вычисления по модели $\gamma(\text{sur})$ проведены с параметрами из пятого столбца табл. 2.

На рис. 1 представлены три набора коэффициентов уширения воздухом для вращательных переходов в двух участках спектра. Экспериментальные значения (черные квадраты) были измерены В. J. Douin в диапазонах 620,686–661,459 [17] (левая панель, 18 значений) и 195,431–625,371 ГГц [18] (правая панель, 16 значений). Точки упорядочены по убыванию γ_{air} . Заметим, что в двух наборах экспериментальных данных имеется общая точка – значение γ_{air} для перехода $15_{610}–16_{511}$ на частоте 625371,47 МГц. Значения этой величины в [17] и [18] отличаются на ~3%, что существенно больше, чем заявленная точность (~0,5%). Расчетные данные на рис. 1 показаны кружками для метода CRB и треугольниками для модели $\gamma(\text{sur})(1)–(3)$.

Видно, что в более высокочастотном диапазоне (левая панель) расчетные данные по методу CRB (за исключением первых двух точек) лежат гораздо выше экспериментальных и данных, полученных с помощью предлагаемой в настоящей работе

аналитической модели. Качество описания в этом случае численно характеризуется значениями $\chi_{av} = 7,8\%$ для метода CRB и $\chi_{av} = 4,9\%$ для $\gamma(\text{sur})(1)–(3)$. В более низкочастотной области (правая панель) ситуация не такая однозначная и обе расчетные модели дают примерно одинаковое качество описания имеющихся экспериментальных данных: $\chi_{av} = 2,4\%$ для метода CRB и $\chi_{av} = 2,7\%$ для $\gamma(\text{sur})(3)$.

Если вычисления по модели $\gamma(\text{sur})(1)–(3)$ проводить с параметрами из четвертого столбца табл. 2, то, согласно табл. 4, $\chi_{av} = 7,2\%$ для данных на левой панели и $\chi_{av} = 1,6\%$ для данных на правой панели рис. 1.

Полиномиальное представление коэффициентов γ

В литературе для анализа экспериментальных данных и заполнения банков спектроскопической информации широко используются аппроксимационные формулы вида

$$\gamma = A_0 + A_1 m + A_2 m^2 + A_3 m^3, \quad (7)$$

в которых $m = J_i + 1$ для переходов R -ветви и $m = J_i$ для P и Q -ветвей. Коэффициенты A_i находятся методом наименьших квадратов из обработки имеющихся экспериментальных данных. Зачастую, используя такие полиномиальные соотношения, невозможно с достаточной точностью описать всю совокупность экспериментальных данных.

В этих случаях параметры A_i определяются отдельно для разных типов переходов и даже для отдельных серий в зависимости от соотношений между вращательными квантовыми числами J, K_a, K_c .

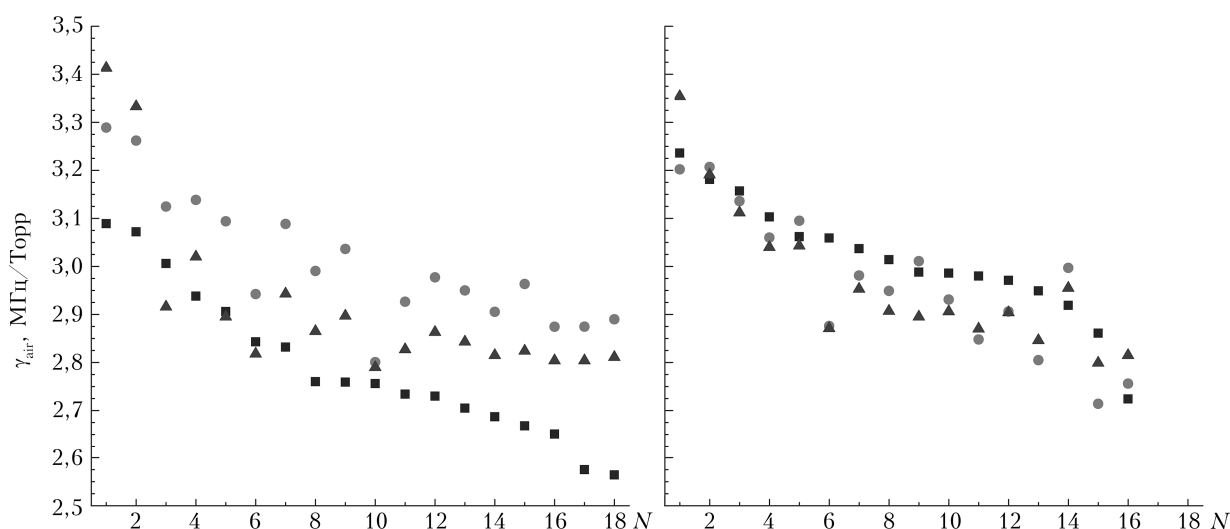


Рис. 1. Экспериментальные (квадраты) и вычисленные по методу CRB (кружки) и по модели $\gamma(\text{sur})(1)–(3)$ (треугольники) значения коэффициента уширения воздушных переходов в диапазонах: 620,686–661,459 (левая панель) и 195,431–625,371 ГГц (правая панель)

Экспериментальные [23] и вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) и по формуле (7) коэффициенты γ (см⁻¹/атм), ($T = 296$ К) для линий полосы ν_1 молекулы озона в случае уширения воздухом

Переход $J' K'_a K'_c \leftarrow J K_a K_c$	$\gamma(\text{exp})$ [23]	$\gamma(\text{calc})$ (7)	$\gamma(\text{exp})$ [4]	$\gamma(\text{calc})$ (1)–(3)
16 3 13 ← 15 2 14	0,07902	0,0780		0,0782
35 2 34 ← 34 1 33	0,07171	0,0682		0,0704
36 0 36 ← 35 1 35	0,06844	0,0670		0,0701
19 3 17 ← 18 2 16	0,07703	0,0760		0,0762
10 4 6 ← 9 3 7	0,08432	0,0826	0,0820	0,0834
38 1 37 ← 37 2 36	0,06994	0,0673	0,0694	0,0701
37 1 37 ← 36 0 36	0,06808	0,0667	0,0659	0,0700
21 3 19 ← 20 2 18	0,07493	0,0749	0,0767	0,0750
42 2 40 ← 41 3 39	0,07136	0,0695	0,0704	0,0698
37 2 36 ← 36 1 35	0,07034	0,0676	0,0708	0,0702
11 4 8 ← 10 3 7	0,08347	0,0818	0,0822	0,0828
38 0 38 ← 37 1 37	0,06720	0,0665	0,0684	0,0699
23 3 21 ← 22 2 20	0,07422	0,0739	0,0750	0,0741
χ_{av} (1)–(3), %	1,4		1,9	
χ_{av} (9), %	2,1		2,0	

G. Wagner et. al. в [3] приводят набор из 88 констант A_i для случая уширения линий озона азотом и кислородом, полученных с использованием соотношения (7). В [3] также указаны ограничения для максимального значения квантового числа m_{max} , которое может быть использовано в уравнении (7). Максимальная ошибка в восстановлении экспериментальных значений γ в зависимости от типа перехода меняется от 0,4 до 6,3%. Формула (7) применима при фиксированных значениях квантовых чисел K_a и K_c .

М.А.Н. Smith et. al. [2] из анализа 355 коэффициентов самоуширения линий озона в спектральном диапазоне 732–2135 см⁻¹ получили параметры $b_0 = 0,11190$, $b_1 = -5,1 \cdot 10^{-4}$, $b_2 = 4,8 \cdot 10^{-6}$, $b_3 = -1,35 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹/атм из формулы для полуширины линии

$$b_L^0(J_i, K_i) = b_0 + b_1 J_i + b_2 (J_i)^2 + b_3 K_i. \quad (8)$$

Точность воспроизведения экспериментальных данных с $J_i \leq 48$, $K_i \leq 13$, по оценке [2], не хуже 6%. Расчеты по формулам (7) или (8) для значений m или J_i , K_i , больших, чем указано в [3], должны проводиться с большой осторожностью [3] либо от них вовсе нужно отказаться [2].

Далее мы приводим результаты сравнения коэффициентов γ , рассчитанных по формулам (7), (8), и $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3). Прежде всего, формула (8) была применена к экспериментальным данным, приведенным в табл. 1, 4 и 5. Качество расчета получается следующим: $\chi_{av} = 2,8\%$ в случае уширения азотом; $\chi_{av} = 2,5\%$ в случае уширения кислородом и воздухом; $\chi_{av} = 4,1\%$ в случае самоуширения. Полученные χ_{av} отличаются не более чем на 1% от тех значений χ_{av} , что дает модель $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3). Для удобства сравнения значения χ_{av} для обоих расчетов приведены в двух последних строчках табл. 2.

В табл. 6 дан пример сравнения экспериментальных и вычисленных по модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) и по формуле (7) коэффициентов γ для линий полосы ν_1 , уширенных воздухом. Вычисления по формуле (7) взяты из [23]. В двух нижних строках табл. 6 приведены значения χ_{av} , полученные с использованием расчетных формул (1)–(3) или (7). Видно, что различие в качестве описания χ_{av} для двух моделей не превышает 0,5%.

Таким образом, с точки зрения качества описания экспериментальных данных для коэффициентов γ линий молекулы озона, уширенных давлением азота, кислорода, воздуха или собственным давлением, нет большого отличия в результатах, полученных с применением неполиномиальной модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) или полиномиальных формул (7) и (8). Различия появляются в расчетах γ для линий с вращательными квантовыми числами, большими, чем использованные при определении параметров модели.

Формально в формулах (7) и (8) при неограниченном возрастании вращательного числа $J \rightarrow \infty$ значение γ также неограниченно возрастает (или убывает), $\gamma \rightarrow \pm \infty$, в зависимости от знака коэффициента при максимальной степени J . В модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) ситуация принципиально иная. При неограниченном возрастании вращательных чисел значение функции стремится к конечному пределу. Соответствующий предел равен статистически хорошо определяемому параметру x_{10} . На рис. 2 и 3 даны примеры сравнения вычисленных по различным формулам коэффициентов уширения γ для больших значений J для линий некоторых серий вращательных переходов полосы ν_1 , уширенных азотом, кислородом и собственным давлением. Также на рис. 2 и 3 показаны имеющиеся экспериментальные значения коэффициентов.

На рис. 2 приведены коэффициенты γ для линий серии переходов $[J K_a = 0 K_c = J] \rightarrow [J + 1 K_a = 1 K_c = J + 1]$, уширенных азотом (левая панель) и кислородом (правая панель). Можно отметить различное поведение коэффициентов γ при росте вращательного числа J , вычисленных по формуле (7), для разных уширяющих газов: убывание при уширении азотом и возрастание при уширении кислородом. Значения γ по модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) в обоих случаях стремятся к некоторому пределу, равному 0,070 см⁻¹/атм для уширения азотом и 0,058 см⁻¹/атм для уширения кислородом.

На рис. 3 показаны коэффициенты самоуширения для двух серий переходов в полосах $\nu_2 + \nu_3$ и ν_2 . Экспериментальные значения γ_{self} на рис. 3 взяты из [2]. Заметим, что на левой панели показан диапазон вращательных чисел J , для которых значения функций (1)–(3) и (8) далеки от своих асимптотических значений, достигаемых при $J > 100$. На правой панели показаны два расчета γ_{self} для линий с различными значениями числа K_a при

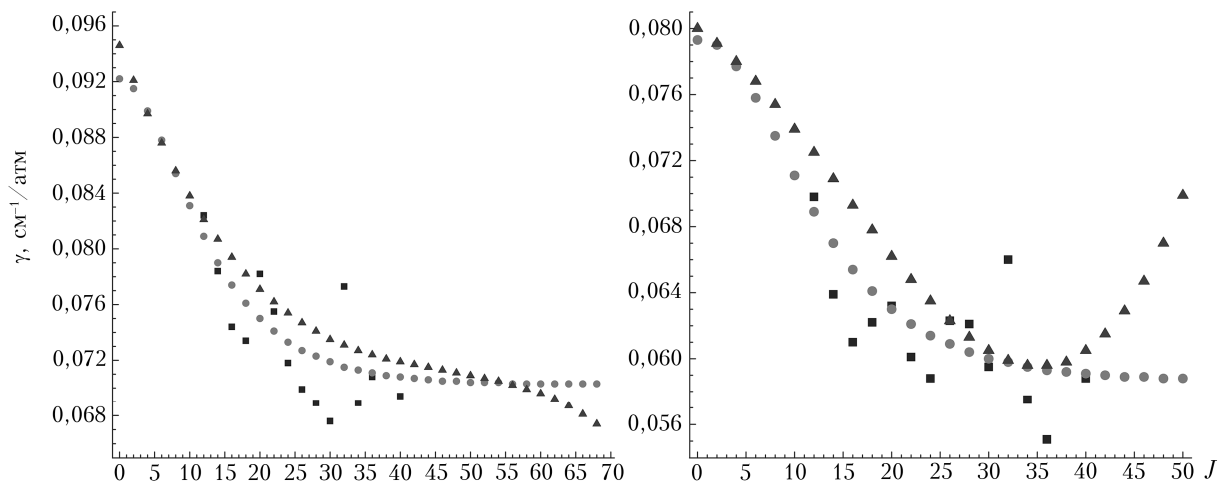


Рис. 2. Экспериментальные [7] (квадраты) и вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) (кружки) и по формуле (7) (треугольники) полуширины линий $[J K_a = 0 K_c = J] \rightarrow [J + 1 K_a = 1 K_c = J + 1]$ полосы ν_1 молекулы озона, уширенные азотом (левая панель) и кислородом (правая панель)

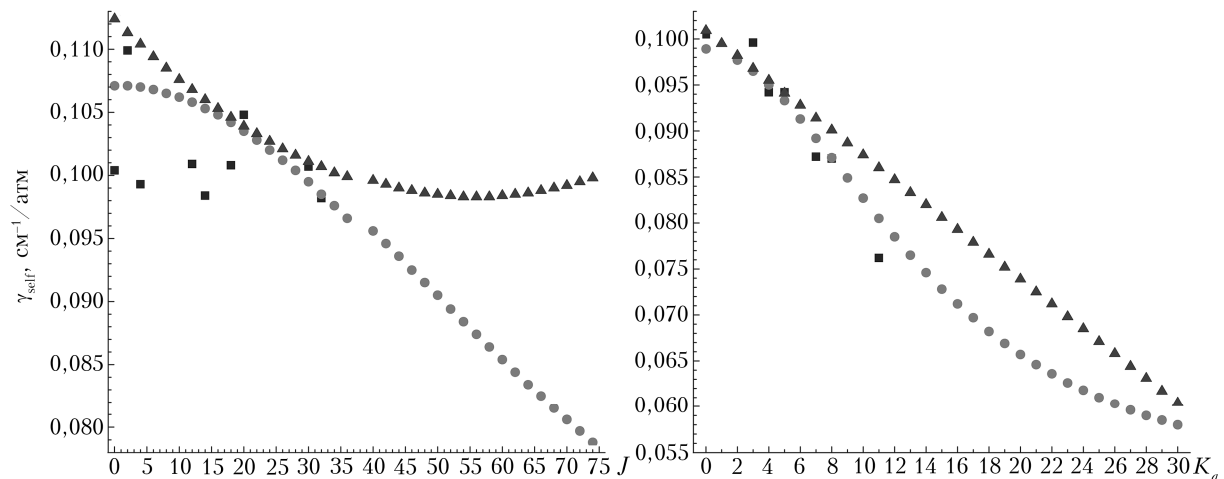


Рис. 3. Экспериментальные [2] (квадраты) и вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) (кружки) и по формуле (8) (треугольники) полуширины линий молекулы озона в случае самоуширения. Переходы $[J K_a = 0 K_c = J] \rightarrow [J + 1 K_a = 0 K_c = J + 1]$ (полоса $\nu_2 + \nu_3$, левая панель) и $[J = 30 K_a K_c = 30 - K_a] \rightarrow [J = 29 K_a + 1 K_c = 29 - K_a]$ (полоса ν_2 , правая панель)

фиксированном $J = 30$. Поскольку формула (7) не определяет зависимость γ от вращательного квантового числа K_a , расчеты проводились по формуле (8) с параметрами из [2]. В выражении (8) зависимость γ от K_a линейная, что и отображено на правой панели рис. 3. Качество описания девяти экспериментальных точек на левой панели составляет $\chi_{av} = 5,3\%$ для расчетов по формуле (8) и $\chi_{av} = 3,9\%$ при расчетах по модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3). Для семи экспериментальных точек на правой панели $\chi_{av} = 3,7\%$ для расчетов по формуле (8) и $\chi_{av} = 2,1\%$ при расчетах по модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3), поэтому расчеты по модели $\gamma(\text{sur})$ кажутся более предпочтительными, чем расчеты по формуле (8).

Заключение

Предложена аналитическая неполиномиальная модель $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) для расчетов коэффициентов уширения спектральных линий молекулы озона

на различными уширяющими газами. Собрана и проанализирована вся имеющаяся в литературе экспериментальная информация о параметрах уширения линий молекулы озона давлением азота, кислорода, воздуха и собственным давлением.

Один из основных результатов работы представлен в табл. 2, где приведены параметры аналитической модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) для коэффициентов уширения вращательных и КВ-линий молекулы озона в диапазоне 10–2140 cm^{-1} давлением азота, кислорода, воздуха и собственным давлением. Точность восстановления экспериментальных данных, характеризуемая величиной χ_{av} (5) (значения χ_{av} приведены в табл. 1, 2, 4 и 5), меняется от 2,2 до 3,8% в зависимости от уширяющего газа. По различным оценкам, наиболее реалистичная погрешность в экспериментальных данных для параметров уширения составляет 5–15% [1, 8], поэтому можно считать, что предлагаемая в работе модель $\gamma(\text{sur})$ (1)–(3) удовлетворительно описывает имеющиеся

экспериментальные данные. Параметры модели из табл. 2 позволяют оценивать совместимость наборов экспериментальных данных. Так, например, для параметров самоуширения для полосы $\nu_1 + \nu_3$ (табл. 4) [2] $\chi_{av} = 4,4\%$, а для данных [21] $\chi_{av} = 22\%$, поэтому данные из этих источников можно считать несовместимыми. Исходя из результатов расчетов, экспериментальные значения из [2] более достоверны, чем из [21].

Вопрос о колебательной зависимости коэффициентов уширения γ — один из часто обсуждаемых в литературе. В модели $\gamma(\text{sur})(1)–(3)$ эта зависимость описывается параметрами t_{2s} ($s = 1, 2, 3$) в формуле (2). Из результатов обработки имеющейся экспериментальной информации можно сделать вывод, что только в случае уширения воздухом параметры t_{21} и t_{22} , описывающие зависимость γ от колебательных квантовых чисел ν_1 и ν_2 , являются статистически определяемыми. Наиболее ярко видна зависимость γ от ν_2 , величина t_{22} примерно в 3 раза больше t_{21} . Параметр t_{23} , описывающий зависимость γ от колебательного числа ν_3 , является статистически неопределенным и может быть фиксирован к нулю без потери точности вычислений. Варьирование параметров t_{21} и t_{22} уменьшает величину χ_{av} с 1,85 до 1,75% и с 3,1 до 2,3% для полос ν_1 и ν_2 соответственно. Для 48 микроволновых данных χ_{av} уменьшается с 6,1 до 5,1%, а для 18 переходов из [17] — с 9,9 до 7,2%. Для более надежного определения колебательной зависимости коэффициентов γ необходимы более точные измерения этих параметров (точность не хуже 1–3%). Кроме того, измерения должны покрывать более широкий диапазон вращательных квантовых чисел для большего числа колебательных полос с изменением колебательных чисел $\Delta\nu$ вплоть до 3.

В глобальном описании имеющихся экспериментальных данных по коэффициентам уширения γ не выявлено особых преимуществ модели $\gamma(\text{sur})(1)–(3)$ по сравнению с полиномиальными по вращательным квантовым числам моделями (7) и (8). Однако для отдельных ситуаций, таких, например, как на правой панели рис. 3, расчеты коэффициентов γ с моделью $\gamma(\text{sur})$ — более точные.

Преимущество модели $\gamma(\text{sur})$ проявляется в проведении экстраполяционных расчетов на большие значения вращательных чисел J и K_a . Это связано с асимптотическим поведением моделей. Расчеты коэффициентов γ по полиномиальным моделям (7) и (8) для переходов с $J > 50$, $K_a > 15$ (с использованием параметров из [3] в случае уширения азотом и кислородом) и с $J > 48$, $K_a > 13$ (с использованием параметров из [2] в случае самоуширения) должны проводиться с большой осторожностью [3] или не проводиться вовсе [2]. Такого ограничения на использование модели $\gamma(\text{sur})(1)–(3)$ в подобных расчетах пока не обнаружено. Этот вывод подкрепляется примерами, показанными на рис. 2 и 3.

Работа С.Н. Михайленко выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

1. Михайленко С.Н. Исследование инфракрасных спектров поглощения молекулы озона с 2000 по 2015 г. // Оптика атмосфер. и океана. 2015. Т. 28, № 7. С. 587–607.
2. Smith M.A.H., Rinsland C.P., Devi V.M. Measurements of self-broadening of infrared absorption lines of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1991. V. 147, N 1. P. 142–154.
3. Wagner G., Birk M., Schreier F., Flaud J.-M. Spectroscopic database for ozone in the fundamental spectral regions // J. Geophys. Res. 2002. V. 107, N D22. 4626. P. 10-1–18.
4. Buldyreva J., Lavrent'eva N.N., Starikov V.I. Collisional Line Broadening and Shifting of Atmospheric Gase. A Practical Guide for Line Shape Modeling by Current Semi-classical Approaches. London: Imperial College Press, 2010. 292 p.
5. Стариков В.И. Аналитическое представление для коэффициентов уширения линий поглощения озона давлением кислорода, воздуха и собственным давлением // Оптика атмосфер. и океана. 2006. Т. 19, № 8. С. 708–712.
6. Стариков В.И. Вычисление и аналитическое представление коэффициентов уширения спектральных линий озона собственным давлением и давлением воздуха // Опт. и спектроскоп. 2011. Т. 110, № 3. С. 374–384.
7. Claveau C. Temperature dependence of nitrogen and oxygen-broadening of the $^{16}\text{O}_3$ ν_1 band // Mol. Phys. 2011. V. 109, N 12. P. 1599–1606.
8. Larsen R.W., Nicolaisen F.M., Surensen G.O. Determination of self-, air-, and oxygen-broadening coefficients of pure rotational absorption lines of ozone and of their temperature dependencies // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 210, N 2. P. 259–270.
9. Priem D., Colmont J.M., Rohart F., Wlodarczak G., Gamache R.R. Relaxation and lineshape of the 500.4-GHz line of ozone perturbed by N_2 and O_2 // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 204, N 2. P. 204–215.
10. Rohart F., Wlodarczak G., Colmont J.M., Cazzoli G., Dore L., Puzzarini C. Galatry versus speed-dependent Voigt profiles for millimeter lines of O_3 in collision with N_2 and O_2 // J. Mol. Spectrosc. 2008. V. 251, N 1–2. P. 282–292.
11. Colmont J.M., Bakri B., Rohart F., Wlodarczak G., Demaison J., Cazzoli G., Dore L., Puzzarini C. Inter-comparison between ozone-broadening parameters retrieved from millimetre-wave measurements by using different techniques // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 231, N 2. P. 171–187.
12. Yamada M.M., Amano T. Pressure broadening measurement of submillimeter-wave lines of O_3 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2005. V. 95, N 2. P. 221–230.
13. Margolis J.S. N_2 broadening parameters of ozone at $9.6 \mu\text{m}$ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1983. V. 29, N 6. P. 539–542.
14. Hoell J.M., Harvard C.N., Bair C.H., Williams B.S. Ozone air broadening coefficients in the $9 \mu\text{m}$ region // Proc. SPIE. 1981. DOI: 10.1117/12.932072.
15. Bouazza S., Barbe A., Plateaux J.J., Rosenmann L., Hartmann J.M., Camy-Peyret C., Flaud J.M., Gamache R.R. Measurements and calculations of room-temperature ozone line-broadening by N_2 and O_2 in the $\nu_1 + \nu_3$ band // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 157, N 2. P. 271–289.
16. Barbe A., Regalia L., Plateaux J.J., von der Heyden P., Tomas X. Temperature dependence of N_2 and O_2 broadening coefficients of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 180, N 1. P. 175–182.
17. Drouin B.J., Gamache R.R. Temperature dependent air-broadened linewidths of ozone rotational transitions // J. Mol. Spectrosc. 2008. V. 251, N 1-2. P. 194–202.

18. *Drouin B.J., Fischer J., Gamache R.R.* Temperature dependent pressure induced lineshape of O₃ rotational transitions in air // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2004. V. 83, N 1. P. 63–81.
19. *Devi V.M., Benner D.C., Smith M.A.H., Rinsland C.P.* Air-broadening and shift coefficients of O₃ lines in the ν₂ band and their temperature dependence // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 182, N 2. P. 221–238.
20. *Smith M.A.H., Devi V.M., Benner D.C., Rinsland C.P.* Temperature dependence of air-broadening and shift coefficients of O₃ lines in the ν₁ band // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 182, N 2. P. 239–259.
21. *Meunier C., Marche P., Barbe A.* Intensities and air broadening coefficients of O₃ in the 5- and 3-μm regions // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 95, N 2. P. 271–275.
22. *Lynch R., Gamache R.R., Neshyba S.P.* Fully complex implementation of the Robert–Bonamy formalism: Half widths and line shifts of H₂O broadened by N₂ // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105, N 14. P. 5711–5721.
23. *Guinet M., Mondelain D., Janssen C., Camy-Peyret C.* Laser spectroscopic study of ozone in the 100 ← 000 band for the SWIFT instrument // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 7–8. P. 961–972.

V.I. Starikov, S.N. Mikhailenko. **Nonpolynomial representation of N₂-, O₂-, air-, and self-broadening coefficients of ozone lines.**

The parameters of a nonpolynomial analytical model $\gamma(\text{sur})$ are determined from the fitting of the known experimental data on the N₂-, O₂-, air-, and self-broadening coefficients of the ozone absorption lines. The model gives a finite value for the coefficients γ in asymptotic. The average accuracy of experimental data description is better than 3% for several thousand lines with quantum numbers up to $J = 60$. The results of the calculations based on the model suggested are compared to the results obtained using polynomial representations for the broadening coefficients.