

Неполиномиальное представление коэффициентов уширения линий поглощения аммиака давлением гелия, аргона, азота, кислорода, воздуха, водорода, углекислого газа и собственным давлением

В.И. Стариков*

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

Поступила в редакцию 9.09.2022 г.;
после доработки 10.11.2022 г.;
принята к печати 15.12.2022 г.

Из известных экспериментальных данных определены параметры неполиномиальной аналитической модели $\gamma(\text{sur})$ для вычисления коэффициентов уширения γ линий поглощения молекулы аммиака давлением гелия, аргона, азота, кислорода, воздуха, водорода, углекислого газа и собственным давлением. Точность восстановления экспериментальных данных по модели $\gamma(\text{sur})$ меняется от 3,3 (уширение азотом) до 8,5% (уширение углекислым газом). Проведено сравнение с полиномиальным представлением и результатами расчетов этих коэффициентов по полуклассическому методу.

Ключевые слова: аммиак, уширение, гелий, аргон, азот, кислород, воздух, водород, углекислый газ, самоуширение; ammonia, helium, argon, nitrogen, oxygen, air, hydrogen, carbon dioxide, self-broadening coefficient.

Введение

Точное знание параметров линий поглощения молекулы аммиака необходимо для интерпретации спектров высокого разрешения газовых компонентов как земной атмосферы, так и атмосфер других планет. Над промышленными районами в атмосфере Земли аммиак играет роль загрязняющего газа [1]. Его следы отмечены также в атмосферах Юпитера и Сатурна [2].

Молекула аммиака относится к легким молекулам типа симметричного волчка, в ней происходит инверсионное движение. Вследствие этого движения энергетические уровни молекулы расщеплены на две компоненты, обозначаемые символами в зависимости от четности (s) или нечетности (a) соответствующих волновых функций по отношению к операции инверсии из группы симметрии молекулы.

Экспериментальное изучение уширения и сдвига колебательно-вращательных (КВ)-линий

$$(i) = (0; 0_a^s; 0,0; 0,0)[J_i K_i] \rightarrow \\ \rightarrow (f) = (v_1; (v_2)_a^s; v_3, l_3; v_4, l_4)[J_f K_f]$$

молекулы аммиака давлением различных буферных газов, таких как He, Ar, N₂, O₂, H₂, воздух, CO₂

и NH₃, проведено для различных спектральных диапазонов [1–18]. Здесь v_1-v_4 – колебательные, J, K – вращательные квантовые числа начального (i) и конечного (f) КВ-состояний молекулы; числа l_3 и l_4 относятся к двукратно вырожденным колебательным модам v_3 и v_4 .

Наиболее интересными для атмосферных приложений являются колебательные полосы $2v_2$ и v_4 , локализованные в районе 5–6 мкм, так как именно в нем были зарегистрированы линии поглощения аммиака в атмосфере Юпитера [2, 18].

В полуклассических методах расчета коэффициентов уширения γ и сдвига δ линий поглощения молекулы аммиака молекулами буферных газов учитываются электростатические, индукционные и дисперсионные силы взаимодействия [1–4]. Из-за того, что молекула имеет большие вращательные постоянные ($B \approx 10,0 \text{ см}^{-1}$; $C \approx 6,3 \text{ см}^{-1}$), считается ненадежным применение полуклассических методов для расчета коэффициентов уширения γ для больших вращательных квантовых чисел J , поэтому в расчетах, как правило, ограничиваются значением $J_i = 8$ [1].

В настоящей работе обсуждается вопрос об аналитическом представлении коэффициентов уширения γ линий поглощения молекулы аммиака, вызванных давлением различных буферных газов. Данное представление очень удобно, поскольку позволяет

* Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru).

проводить расчеты γ без использования информации о КВ-уровнях энергий молекулы, ее волновых функциях и потенциале взаимодействия молекулы с молекулами буферного газа.

Цели работы:

1) получить на основе имеющихся в литературе экспериментальных данных по коэффициентам γ параметры неполиномиальной модели $\gamma(\text{sur})$ для этих коэффициентов в случае уширения линий молекулы давлением гелия, аргона, азота, кислорода, воздуха, водорода, углекислого газа и собственным давлением;

2) сравнить коэффициенты уширения γ , рассчитанные по модели $\gamma(\text{sur})$, с расчетами по полуклассическому методу и по полиномиальной модели $\gamma(\text{pol})$, обращая особое внимание на асимптотическое поведение вычисленных γ .

Неполиномиальная модель

Неполиномиальная по вращательным квантовым числам J и K аналитическая модель $\gamma(\text{sur})$, используемая в настоящей работе, имеет вид

$$\gamma(\text{sur}) = \frac{(x_{20} + x_{23}|K_i - K_f| + x_{24}(K_i + K_f))f(v)}{\text{Cosh}[x_{21}(J_i + J_f) + x_{22}(K_i + K_f)]}, \quad (1)$$

в котором

$$f(v) = 1 + t_a^s + t_1v_1 + t_2v_2 + t_3v_3 + t_4v_4. \quad (2)$$

Асимптотическое поведение $\gamma(\text{sur})$ определяется асимптотикой функции $1/\text{Cosh}(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$,

поэтому при неограниченном возрастании аргумента y функции $\text{Cosh}(x)$ (например, J) полуширины линий, определяемые моделью $\gamma(\text{sur})$, уменьшаются, как и предсказывает полуклассическая теория уширения [19].

Модель $\gamma(\text{sur})$ (1) является модификацией модели $\gamma(\text{sur})$, используемой для аналитического представления коэффициентов γ молекулы H_2O [20] (в случае H_2O модель зависит от трех вращательных квантовых чисел J, K_a, K_c).

Параметры x_{2l} ($l = 0, 1, 2, 3, 4$), t_a^s и t_k ($k = 1, 2, 3, 4$) – подгоночные, причем t_k и t_a^s определяют колебательную зависимость модели $\gamma(\text{sur})$ и ее зависимость от инверсионного состояния.

Параметры модели $\gamma(\text{sur})$ определялись в данной работе методом наименьших квадратов из подгонки вычисленных по (1), (2) значений γ к их экспериментальным значениям. Информация об используемых экспериментальных данных приведена в табл. 1.

В случае уширения воздухом экспериментальные данные по γ_{air} дополнялись экспериментальными данными по коэффициентам уширения азотом (γ_{N_2}) и кислородом (γ_{O_2}) по правилу

$$\gamma_{\text{air}} = 0,79\gamma_{\text{N}_2} + 0,21\gamma_{\text{O}_2}. \quad (3)$$

Качество расчетов γ для отдельной линии определялось с помощью параметра

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

Таблица 1

Экспериментальные коэффициенты уширения линий поглощения NH_3 давлением He , Ar , N_2 , O_2 , воздуха, CO_2 , H_2 и NH_3 ($T = 296 \text{ K}$), используемые для определения параметров модели $\gamma(\text{sur})$ (1), (2), и соответствующие значения χ_{av}

| $v_1 v_2 v_3 v_4$ | Диапазон, cm^{-1} | N | $\text{Max}(J_i, K_i)$ | Ссылка | $\chi_{av}, \%$ | N | $\text{Max}(J_i, K_{ai})$ | Ссылка | $\chi_{av}, \%$ |
|---------------------------------|----------------------------|-----|------------------------|---------|-----------------|-----|---------------------------|---------|-----------------|
| N_2 | | | | | | | | | |
| 0 0 0 1 | 1493–1595 | 33 | (8, 8) | [1, 16] | 2,6 | 57 | (8, 8) | [1, 14] | 3,6 |
| 1 0 0 0 | 3331–3415 | 58 | (9, 9) | [5] | 3,2 | 58 | (9, 9) | [5] | 3,6 |
| 0 1 0 0 | 1049–1065 | 5 | (5, 5) | [6] | 9,0 | 5 | (5, 5) | [6] | 10,8 |
| Воздух | | | | | | | | | |
| 0 0 0 1 | 1493–1595 | 57 | (8, 8) | [1, 14] | 3,0 | 60 | (8, 8) | [3, 17] | 5,0 |
| 1 0 0 0 | 3331–3415 | 58* | (9, 9) | [5] | 3,1 | 58 | (9, 9) | [5] | 7,9 |
| 0 1 0 0 | 1075–1174 | 5 | (5, 5) | [6] | 7,7 | 69 | (12, 12) | [2] | 7,0 |
| 0 0 0 1 | 1474–1590 | | | | | 68 | (9, 7) | [2] | 5,6 |
| 0 2 0 0 | | | | | | 38 | (13, 12) | [12] | 3,7 |
| Ar | | | | | | | | | |
| 0 0 0 1 | ~ 1550 | 30 | (8, 8) | [3] | 3, 4 | 30 | (8, 8) | [3] | 3,6 |
| 1 0 0 0 | 3331–3415 | 58 | (9, 9) | [5] | 3,9 | 58 | (9, 9) | [5] | 4,5 |
| 0 0 0 1 | 1474–1595 | 59 | (9, 8) | [4] | 3,5 | 61 | (9, 8) | [4] | 3,9 |
| H_2 | | | | | | | | | |
| 0 0 0 1 | 1493–1595 | 30 | (8, 8) | [17] | 3,2 | 39 | (8, 6) | [1, 15] | 8,5 |
| 0 0 0 1 | ~ 1550 | 28 | (8, 8) | [3] | 3,8 | | | | |
| 1 0 0 0 | 3331–3415 | 58 | (9, 9) | [5] | 4,6 | | | | |
| 0 0 0 1 | 1493–1595 | 28 | (8, 8) | [18] | 2,8 | | | | |
| CO_2 | | | | | | | | | |

Примечание. $\text{Max}(J_i, K_i)$ – максимальные значения квантовых чисел J_i, K_i в переходе $(i) \rightarrow (f)$. * получено с помощью соотношения (3).

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

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

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

Результаты расчетов

Для каждого уширяющего газа были проанализированы экспериментальные данные из различных работ для оценки точности воспроизведения этих данных с помощью модели $\gamma(\text{sur})$ и возможности их совместного использования для определения параметров этой модели. Экспериментальная погрешность определения γ , согласно [5], не превышает нескольких процентов.

Для экспериментальных данных $\gamma(\text{exp})$, полученных для одних и тех же N_1 линий в работах a и b (если таковые имеются), вычислялось отношение $R_i = \gamma_i^a(\text{exp}) / \gamma_i^b(\text{exp})$ и такие статистические характеристики, как среднее значение $R_{\text{mean}} = \sum_{i=1}^{N_1} R_i / N_1$, минимальное R_{min} и максимальное R_{max}

значения диапазона $R_{\text{min}} \leq R_i \leq R_{\text{max}}$ и величина

$$\chi_{ab} = 100\% \cdot \sum_{i=1}^{N_1} \left| 1 - \gamma_i^a(\text{exp}) / \gamma_i^b(\text{exp}) \right| / N_1, \quad (6)$$

указывающая на отличие экспериментальных данных из работ a и b в процентном отношении.

Уширение гелием и аргоном

В случае уширения гелием использовалось $N = 149$ экспериментальных линий для γ и $N_1 = 26$

экспериментальных значений $\gamma(\text{exp})$, полученных в [3] и [4] для одних и тех же линий. Для них $R_{\text{mean}} = 1,05$; $0,96 \leq R_i \leq 1,05$ и $\chi_{ab} = 6,0\%$.

Другими словами, разброс экспериментальных данных из [3] и [4] составляет 9%, данные по величине χ_{ab} согласуются на уровне 6%. В каждом наборе экспериментальных данных из [3] и [4] различают значения γ для отдельных инверсионных компонент, s или a . Это различие составляет менее 1,0%. Отличные от нуля параметры аналитической модели $\gamma(\text{sur})$ (1) приведены во второй колонке табл. 2; 149 значений восстанавливаются с этими параметрами с точностью $\chi_{av} = 4,1\%$, что можно считать высоким показателем, так как некоторых данные отличаются на 9%, а среднее отличие 26 значений — 6%. Параметры t_k и t_a^s из формулы (2), определяющие колебательную зависимость коэффициентов γ и их зависимость от инверсионных компонент, являются статистически не определяемыми параметрами из совместного набора данных, т.е. доверительные интервалы для этих параметров сравнимы по величине с самими параметрами и фиксирование этих параметров к нулю не изменяет величину χ_{av} (5).

В случае уширения аргоном найдено $N_1 = 27$ значений для одних и тех же линий из [3] и [4]. Для них $R_{\text{mean}} = 0,99$; $0,89 \leq R_i \leq 1,13$ и $\chi_{ab} = 4,0\%$; максимальный разброс составляет 24%. Три параметра модели $\gamma(\text{sur})$ (1) приведены в 3-м столбце табл. 2, они восстанавливают 147 экспериментальных значений с точностью 3,6%. Остальные параметры модели (1) являются статистически не определяемыми.

Уширение азотом, кислородом и воздухом

Для уширяющих газов мы не нашли в литературе экспериментальных данных для одних и тех же линий. Параметры модели (1), (2) приведены в 4-, 5- и 6-м столбцах табл. 2; по величине χ_{av}

Т а б л и ц а 2
Параметры модели $\gamma(\text{sur})$ (1), (2) для коэффициентов уширения линий NH_3 давлением He , Ar , N_2 , O_2 , воздуха ($T = 296 \text{ K}$) и статистика расчетов

| № | Параметр | $\text{NH}_3 - \text{He}$ | $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ | $\text{NH}_3 - \text{N}_2$ | $\text{NH}_3 - \text{O}_2$ | $\text{NH}_3 - \text{воздух}$ |
|----|-------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 1 | x_{20} | $0,3505(27) \cdot 10^{-1}$ | $0,5411(37) \cdot 10^{-1}$ | $0,1118(9)$ | $0,6464(54) \cdot 10^{-1}$ | $0,1024(7)$ |
| 2 | x_{21} | $0,6953(239) \cdot 10^{-1}$ | $0,6494(227) \cdot 10^{-1}$ | $0,7351(288) \cdot 10^{-1}$ | $0,7300(246) \cdot 10^{-1}$ | $0,7557(208) \cdot 10^{-1}$ |
| 3 | x_{22} | $-0,2013(275) \cdot 10^{-1}$ | $-0,2315(263) \cdot 10^{-1}$ | $-0,3726(336) \cdot 10^{-1}$ | $-0,3096(298) \cdot 10^{-1}$ | $-0,3627(255) \cdot 10^{-1}$ |
| 4 | x_{23} | 0,0 | 0,0 | $-0,5052(1108) \cdot 10^{-2}$ | 0,0 | 0,00 |
| 5 | N | 149 | 147 | 96 | 120 | 120 |
| 6 | $\chi_{av}, \%$ | 4,1 | 3,6 | 3,3 | 3,9 | 3,2 |
| 7 | $0 < \chi \leq 5,0$ | $N = 102(68,5\%)$ | $N = 112(76,2\%)$ | $N = 75(78,1\%)$ | $N = 88(73,3\%)$ | $N = 92(76,7\%)$ |
| 8 | $5,0 < \chi \leq 10,0$ | $N = 39(26,2\%)$ | $N = 28(19,1\%)$ | $N = 16(16,7\%)$ | $N = 27(22,5\%)$ | $N = 25(20,8\%)$ |
| 9 | $10,0 < \chi \leq 20,0$ | $N = 7(4,7\%)$ | $N = 7(4,7\%)$ | $N = 4(4,2\%)$ | $N = 4(3,3\%)$ | $N = 3(2,5\%)$ |
| 10 | $\chi > 20\%$ | $N = 1(0,6\%)$ | $N = 0(0,0\%)$ | $N = 1(1,0\%)$ | $N = 1(0,9\%)$ | $N = 0(0,0\%)$ |

Примечание. Параметр x_{20} и x_{23} имеют размерность $\text{см}^{-1}/\text{атм}$, остальные безразмерны. Для указанных уширяющих газов $x_{24} = 0$. В строках 7–10 N означает количество (% от 149) линий, для которых $x < \chi < y$.

точность восстановления экспериментальных данных лучше, чем 4,0%.

Уширение водородом

Использовано четыре источника информации по γ , в трех из них, а именно в $a = [17]$, $b = [18]$ и $c = [3]$, найдено $N_1 = 27$ коэффициентов γ для одних и тех же линий. Для данных из a и b $R_{\text{mean}} = 0,96$, $0,90 \leq R_i \leq 1,03$, $\chi_{ab} = 4,0\%$; для значений из a и c $R_{\text{mean}} = 0,96$, $0,88 \leq R_i \leq 1,09$, $\chi_{ac} = 6,5\%$ и, наконец, для тех же линий из b и c $R_{\text{mean}} = 1,0$, $0,92 \leq R_i \leq 1,09$, $\chi_{ac} = 3,8\%$. Таким образом, лучше всего согласованы значения из b и c и хуже всего из a и c . Все данные были включены в процедуру определения параметров модели $\gamma(\text{sur})$ (1). Они приведены во 2-м столбце табл. 3. Средняя точность восстановления 144 коэффициентов γ по величине χ_{av} составляет 3,4%. Лучше всего, согласно табл. 1, восстанавливаются данные из [18] ($\chi_{av} = 2,6\%$), и хуже всего из [5] ($\chi_{av} = 4,6\%$).

Уширение углекислым газом

Использовано $N = 39$ экспериментальных коэффициентов уширения γ линий полосы ν_4 из [1, 15] с $J_i \leq 8$, $K_i \leq 7$. Согласно величинам, приведенным в [1] в круглых скобках для каждого $\gamma(\text{exp})$, экспериментальная погрешность определения этих коэффициентов составляет 5% для большинства линий и только для двух из них она $\sim 10\%$. Параметры модели (1) приведены в 3-м столбце табл. 3.

Средняя точность воспроизведения экспериментальных данных по величине χ_{av} составила 8,5%, что выше оцененной экспериментальной погрешности. Значение χ_{av} может быть значительно понижено введением дополнительных слагаемых в модель $\gamma(\text{sur})$. Например, слагаемое $x_{26}(J_i + J_f)^2$ для гиперболической функции в (1) понижает χ_{av} до 5,9%, однако введение таких слагаемых резко меняет поведение вычисляемых для $J_i > 10$ коэффициентов γ .

Уширение аммиаком (самоуширение)

Среди $N = 296$ экспериментальных линий из разных работ нашлось $N_1 = 29$ значений, относящихся к одним и тем же линиям. Это данные из $a = [2]$, $b = [17]$ и $c = [3]$. Для данных из a и b $R_{\text{mean}} = 0,98$, $0,76 \leq R_i \leq 1,05$, $\chi_{ab} = 3,5\%$; для данных из a и c $R_{\text{mean}} = 1,02$, $0,96 \leq R_i \leq 1,02$, $\chi_{ac} = 2,9\%$; для этих же 29 значений из b и c $R_{\text{mean}} = 1,05$, $0,97 \leq R_i \leq 1,32$, $\chi_{ac} = 6,0\%$.

Таким образом, лучше всего согласованы данные из a и c и хуже всего из b и c . Отличия в экспериментальных данных из a и c могут достигать 32%, что намного выше заявленной в этих работах погрешности в несколько процентов. Все данные из a , b и c были включены в процедуру определения параметров модели $\gamma(\text{sur})$ (1). Они приведены в последнем столбце табл. 3. Средняя точность восстановления 144 коэффициентов γ по величине χ_{av} составляет 6,1%. Лучше всего, согласно табл. 1, восстанавливаются данные из [2] ($\chi_{av} = 5,6\%$), хуже всего – из [5] ($\chi_{av} = 7,9\%$).

Для согласования всех данных потребовалось включить в модель $\gamma(\text{sur})$ (1) слагаемое, зависящее от параметра x_{24} . Для остальных уширяющих газов это слагаемое не влияет на результаты вычислений.

Сравнение с полиномиальным представлением коэффициентов γ

В работе для аналитического представления коэффициентов уширения использовалась полиномиальная (по вращательным квантовым числам) модель

$$\gamma(\text{pol}) = b_0 + b_{10}(J_i + J_f) + b_{01}(K_i + K_f) + b_{20}(J_i + J_f)^2 + \dots, \quad (7)$$

содержащая подгоночные параметры b_0, b_{10}, \dots . По величине χ_{av} качество восстановления экспериментальных данных с использованием этой модели

Таблица 3

Параметры модели $\gamma(\text{sur})$ (1), (2) для коэффициентов уширения линий NH_3 давлением H_2 , CO_2 и собственным давлением ($T = 296 \text{ K}$) и статистика расчетов

| Параметр | $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ | $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ | $\text{NH}_3 - \text{NH}_3$ |
|-------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| x_{20} | $0,9347(69) \cdot 10^{-1}$ | $0,1699(590)$ | $0,4026(79)$ |
| x_{21} | $0,8128(435) \cdot 10^{-1}$ | $0,1042(692) \cdot 10^{-1}$ | $0,7982(156) \cdot 10^{-1}$ |
| x_{22} | $-0,4088(469) \cdot 10^{-1}$ | $-0,7552(1172) \cdot 10^{-1}$ | $-0,1822(315) \cdot 10^{-1}$ |
| x_{24} | 0,0 | 0,0 | $0,3629(193) \cdot 10^{-1}$ |
| N | 144 | 39 | 293 |
| χ_{av} | 3,4 | 8,5 | 6,1 |
| $0 < \chi \leq 5,0$ | $N = 105(72,9\%)$ | $N = 15(38,5\%)$ | $N = 168(57,3\%)$ |
| $5,0 < \chi \leq 10,0$ | $N = 33(22,9\%)$ | $N = 11(28,2\%)$ | $N = 63(21,5\%)$ |
| $10,0 < \chi \leq 20,0$ | $N = 6(4,2\%)$ | $N = 10(25,7\%)$ | $N = 56(19,1\%)$ |
| $\chi > 20\%$ | $N = 0(0,0\%)$ | $N = 3(7,6\%)$ | $N = 6(2,1\%)$ |

Примечание. Параметры x_{20} и x_{24} имеют размерность $\text{см}^{-1}/\text{атм}$, остальные безразмерны. Для указанных уширяющих газов $x_{23} = 0$.

такое же, как и с помощью $\gamma(\text{sur})$ (1) с тем же числом варьируемых параметров. Отличие в χ_{av} (5), полученных с $\gamma(\text{sur})$ (1) и с $\gamma(\text{pol})$ (7), в пределах 1%. Существенно различаются коэффициенты γ , рассчитанных для больших J_i и K_i , так как модели дают принципиально разное асимптотическое поведение вычисленных коэффициентов γ .

Формально в формуле (7) при неограниченном возрастании вращательных чисел $J \rightarrow \infty$, $K \rightarrow \infty$ вычисляемый коэффициент $\gamma(\text{pol})$ также неограниченно возрастает (или убывает), т.е. $\gamma(\text{pol}) \rightarrow \pm \infty$ в зависимости от знака коэффициента при максимальной степени ($J_i + J_f$) или ($K_i + K_f$). В модели $\gamma(\text{sur})$ (1) ситуация принципиально иная. При неограниченном возрастании вращательных квантовых чисел J и K $\gamma(\text{sur}) \rightarrow 0$.

На рис. 1 и 2 в качестве примера показаны вычисленные по различным моделям коэффициенты уширения γ линий полосы ν_4 молекулы аммиака, уширенные аргоном. Здесь же дано сравнение с экспериментом. В моделях (1) и (7) использовано три параметра. Как следствие, полиномиальная модель (7) дает линейную по $(J_i + J_f)$ и $(K_i + K_f)$ зависимость γ . Для $J_i > 21$ полиномиальная модель приводит к отрицательным значениям γ во вращательной ветви $[J, K = 1] \rightarrow [J - 1, K = 0]$.

Такое поведение является типичным для всех уширяющих газов, поэтому далее сравнение $\gamma(\text{sur})$ (1) с $\gamma(\text{pol})$ (7) не обсуждается. Более подробно вопрос о полиномиальном представлении коэффициентов γ для линий поглощения молекулы аммиака рассмотрен в [9].

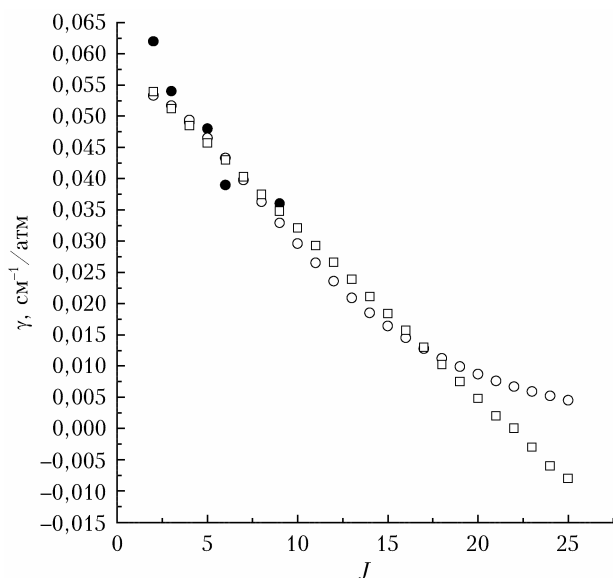


Рис. 1. Экспериментальные [4] (черные кружки) и вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1) (светлые кружки) и полиномиальной модели $\gamma(\text{pol})$ (7) (светлые квадраты) коэффициенты уширения аргоном линий $[J, K = 1] \rightarrow [J - 1, K = 0]$ полосы ν_4 молекулы NH_3

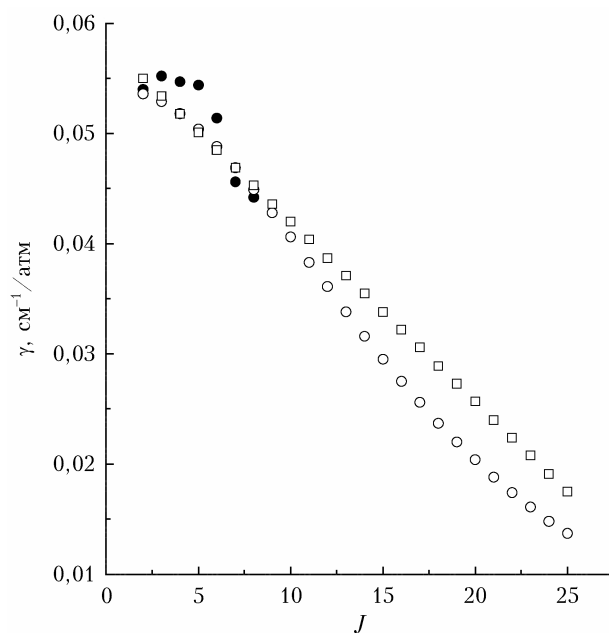


Рис. 2. Экспериментальные [4] (черные кружки) и вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1) (светлые кружки) и полиномиальной модели $\gamma(\text{pol})$ (7) (светлые квадраты) коэффициенты уширения аргоном линий $[J, K = J] \rightarrow [J - 1, K = J - 1]$ полосы ν_4 молекулы NH_3

Сравнение с результатами расчетов полуклассическим методом

Сравнение асимптотического поведения коэффициентов γ , вычисляемых по модели (1), с результатами расчета этих коэффициентов полуклассическим методом можно провести для случая уширения линий аммиака давлением гелия и аргона. Для этих уширяющих газов была составлена программа, соответствующая полуклассическому методу расчета. Используемые межмолекулярные потенциалы $\text{NH}_3 - \text{He}$, $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ и метод расчета описан в [21]. На рис. 3 и 4 показано вычисленное поведение коэффициентов γ для двух вращательных ветвей в случае уширения линий гелием. Здесь же дано сравнение с экспериментом. Если для вращательной ветви $[J, K = 1] \rightarrow [J - 1, K = 0]$ (рис. 3) наблюдается хорошее совпадение вычисленных разными способами γ (вплоть до $J = 25$), то для ветви $[J, K = J] \rightarrow [J - 1, K = J - 1]$ (рис. 4) наблюдается расхождение в вычисленных коэффициентах для $K = J > 10$. Частота переходов для линий, рассмотренных на рис. 4, с увеличением квантового числа $K = J$ возрастает, коэффициенты γ должны убывать. Относительно плавное поведение γ с увеличением $K = J$ в полуклассическом методе расчета может быть связано с использованием модельного потенциала взаимодействия, анизотропная часть которого содержит всего четыре слагаемых.

В случае уширения линий аммиака давлением аргона наблюдается такая же, что и на рис. 3, 4, зависимость вычисленных разными способами

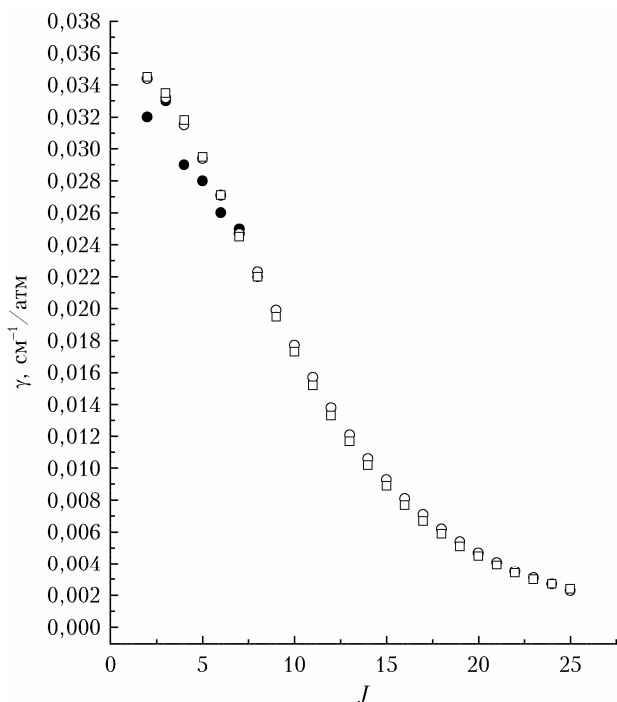


Рис. 3. Экспериментальные [4] (черные кружки) и вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1) (светлые кружки) и полуклассическим методом [21] (светлые квадраты) коэффициенты уширения гелием линий $[J, K = 1] \rightarrow [J - 1, K = 0]$ полосы ν_4 молекулы NH_3

коэффициентов γ от J и K . Поскольку расхождение между зависимостями γ от J , полученными в разных методах расчета, достаточно большое при $K > 10$, то при использовании модели $\gamma(\text{sur})$ рекомендуется ограничиться квантовым числом $K \leq 10$.

В случае уширения линий аммиака другими рассматриваемыми газами возможно сравнение вы-

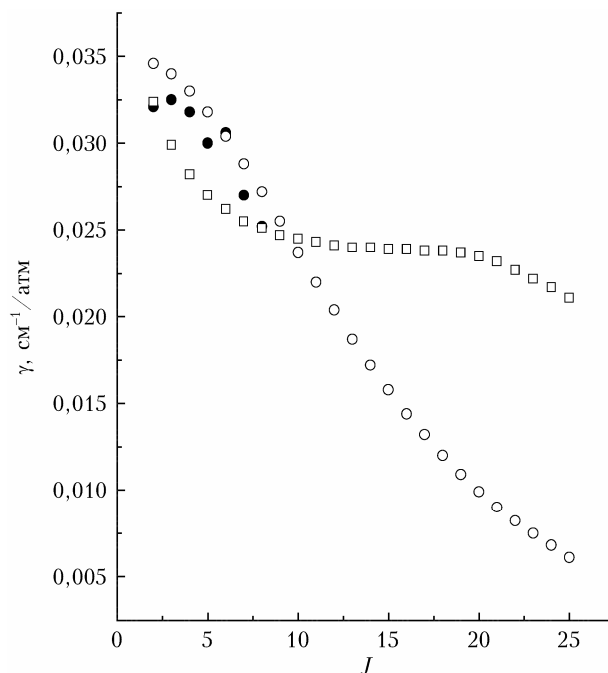


Рис. 4. Экспериментальные [4] (черные кружки) и вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1) (светлые кружки) и полуклассическим методом [21] (светлые квадраты) коэффициенты уширения гелием линий $[J, K = J] \rightarrow [J - 1, K = J - 1]$ полосы ν_4 молекулы NH_3

числяемых коэффициентов γ для линий с $J, K \leq 8$, поскольку результаты расчетов γ полуклассическим методом для таких линий опубликованы в литературе. В табл. 4 показаны экспериментальные и вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1) и полуклассическим методом коэффициенты уширения γ для ряда линий полосы ν_4 , уширенных давлением азота, углекислого газа и собственным давлением. Видно хорошее

Таблица 4

Экспериментальные и вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1) и полуклассическим методом коэффициенты уширения γ (см/атм) линий полосы ν_4 молекулы NH_3 в случае уширения линий давлением N_2 , CO_2 и NH_3 , $T = 296 \text{ K}$

| Линия | Экс. [1] | $\gamma(\text{sur})$ | Выч. [1] | Экс. [1] | $\gamma(\text{sur})$ | Выч. [1] | Экс. [2] | $\gamma(\text{sur})$ | Выч. [2] |
|--------------|----------|----------------------|---------------|----------|----------------------|----------|---------------|----------------------|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| N_2 | | | CO_2 | | | | NH_3 | | |
| $^R P(2, 0)$ | | 0,105 | 0,1059 | 0,2079 | 0,165 | 0,1899 | | 0,428 | |
| $^P P(2, 2)$ | | 0,106 | 0,1096 | | 0,169 | 0,2035 | 0,599 | 0,502 | 0,622 |
| $^P P(3, 1)$ | 0,0989 | 0,101 | 0,1014 | 0,1445 | 0,154 | 0,1594 | 0,343 | 0,408 | 0,317 |
| $^P P(3, 2)$ | | 0,103 | 0,1015 | | 0,162 | 0,1787 | 0,471 | 0,482 | 0,478 |
| $^P P(4, 1)$ | | 0,095 | 0,0974 | 0,1217 | 0,139 | 0,1301 | 0,351 | 0,381 | 0,333 |
| $^P P(4, 2)$ | | 0,098 | 0,1016 | | 0,150 | 0,1521 | 0,433 | 0,452 | 0,433 |
| $^P P(4, 3)$ | | 0,101 | 0,1049 | 0,1622 | 0,159 | 0,1781 | 0,537 | 0,525 | 0,566 |
| $^R P(5, 0)$ | | 0,088 | 0,0905 | 0,913 | 0,121 | 0,1116 | | 0,349 | |
| $^P P(5, 1)$ | 0,0887 | 0,088 | 0,0906 | | 0,121 | 0,1081 | 0,343 | 0,349 | 0,339 |
| $^P P(5, 2)$ | 0,0963 | 0,092 | 0,0952 | | 0,134 | 0,1320 | 0,414 | 0,416 | 0,408 |
| $^P P(5, 3)$ | 0,0963 | 0,095 | 0,0994 | | 0,146 | 0,1576 | 0,488 | 0,485 | 0,505 |
| $^P P(5, 4)$ | | 0,098 | 0,1037 | 0,1369 | 0,156 | 0,1822 | 0,560 | 0,556 | 0,610 |
| $^P P(6, 1)$ | | 0,081 | 0,0817 | | 0,104 | 0,0917 | 0,310 | 0,315 | 0,320 |
| $^P P(6, 3)$ | | 0,088 | 0,0913 | | 0,129 | 0,1432 | 0,441 | 0,440 | 0,453 |
| $^P P(6, 4)$ | | 0,092 | 0,0970 | 0,1369 | 0,141 | 0,1660 | 0,505 | 0,507 | 0,540 |
| $^P P(7, 1)$ | | 0,073 | 0,0722 | 0,0989 | 0,087 | 0,0770 | 0,295 | 0,280 | 0,285 |
| $^P P(7, 3)$ | | 0,081 | 0,0817 | 0,1217 | 0,112 | 0,1319 | 0,386 | 0,394 | 0,400 |
| $^P P(7, 4)$ | | 0,085 | 0,0883 | 0,1242 | 0,124 | 0,1539 | 0,448 | 0,454 | 0,478 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------|--------|-------|--------|---|-------|--------|-------|-------|-------|
| ${}^P P(8, 3)$ | | 0,073 | 0,0720 | | 0,094 | 0,1207 | 0,349 | 0,348 | 0,347 |
| ${}^P P(8, 4)$ | | 0,077 | 0,0786 | | 0,107 | 0,1437 | 0,457 | 0,403 | 0,419 |
| ${}^P P(8, 5)$ | 0,0862 | 0,081 | 0,0869 | | 0,119 | 0,1622 | 0,417 | 0,460 | 0,494 |
| ${}^P P(8, 6)$ | | 0,085 | 0,0943 | | 0,132 | 0,1789 | 0,516 | 0,520 | 0,570 |
| ${}^P P(8, 7)$ | 0,0862 | 0,089 | 0,1008 | | 0,144 | 0,1947 | 0,569 | 0,583 | 0,645 |
| ${}^P P(8, 8)$ | 0,0837 | 0,092 | 0,107 | | 0,155 | 0,2100 | 0,622 | 0,649 | 0,719 |
| ${}^P P(9, 1)$ | | 0,058 | | | 0,060 | | | 0,215 | |
| ${}^P P(9, 2)$ | | 0,062 | | | 0,069 | | | 0,259 | |
| ${}^P P(9, 3)$ | | 0,065 | | | 0,079 | | | 0,305 | |
| ${}^P P(9, 4)$ | | 0,069 | | | 0,090 | | | 0,353 | |
| ${}^P P(9, 5)$ | | 0,073 | | | 0,102 | | | 0,405 | |
| ${}^P P(9, 6)$ | | 0,077 | | | 0,115 | | | 0,459 | |
| ${}^P P(9, 7)$ | | 0,081 | | | 0,127 | | | 0,515 | |
| ${}^P P(9, 8)$ | | 0,085 | | | 0,140 | | | 0,575 | |
| ${}^P P(9, 9)$ | | 0,089 | | | 0,151 | | | 0,637 | |

Примечание. Для линий ${}^R P(J_i, K_i)$ $J_f = J_i - 1$, $K_f = K_i + 1$ и для линий ${}^P P(J_i, K_i)$ $J_f = J_i - 1$, $K_f = K_i - 1$.

совпадение коэффициентов γ , вычисленных различными способами для линий, уширенных азотом. Такое же хорошее совпадение получено для линий, уширенных водородом, кислородом и воздухом. В случае уширения линий собственным давлением для двух линий, ${}^P P(2, 2)$ и ${}^P P(3, 1)$, расхождение в вычисленных значениях γ составило 19,3 и 28,7% соответственно, для остальных линий из табл. 4 среднее совпадение составило 2,6%, поэтому можно считать, что вычисленные разными способами значения γ согласуются удовлетворительно.

Однако в случае уширения линий углекислым газом расхождение в рассчитанных значениях γ существенно. В среднем для линий из табл. 4 рас-

четы из [1] превышают расчеты по модели $\gamma(\text{sur})$ на 13,1%, для пяти линий это расхождение более 30%. В [1] отмечено, что в случае уширения линий давлением CO_2 рассчитанная в [1] полуклассическим методом K -зависимость коэффициентов γ от K выше, чем наблюдаемая экспериментально.

На рис. 5 и 6 представлены вычисленные зависимости коэффициентов γ от K для двух вращательных ветвей полосы ν_4 молекулы NH_3 в случае уширения линий давлением CO_2 и собственным давлением. Согласно рис. 6 для переходов $[J = 20, K] \rightarrow [J = 19, K - 1]$ (с фиксированным J) значения γ возрастают, но в асимптотике при $J \rightarrow \infty$ и $K \rightarrow J$ значения $\gamma \rightarrow 0$.

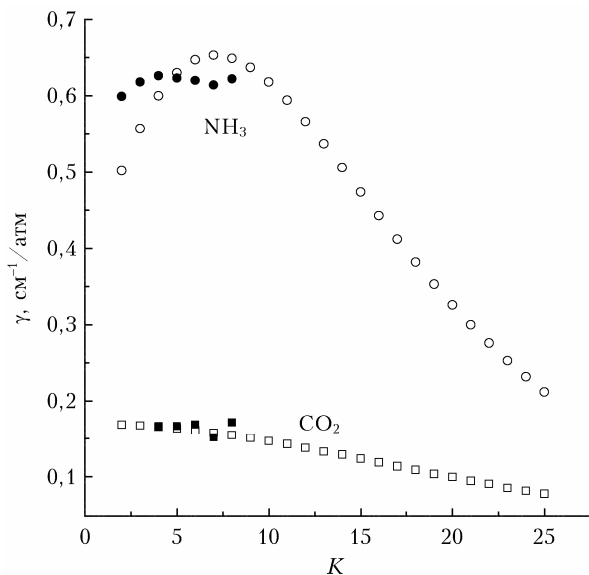


Рис. 5. Экспериментальные [2] (черные кружки и квадраты) и вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1) (светлые кружки и светлые квадраты) коэффициенты уширения давлением CO_2 и собственным давлением линий $[J, K = J] \rightarrow [J - 1, K = J - 1]$ полосы ν_4 молекулы NH_3

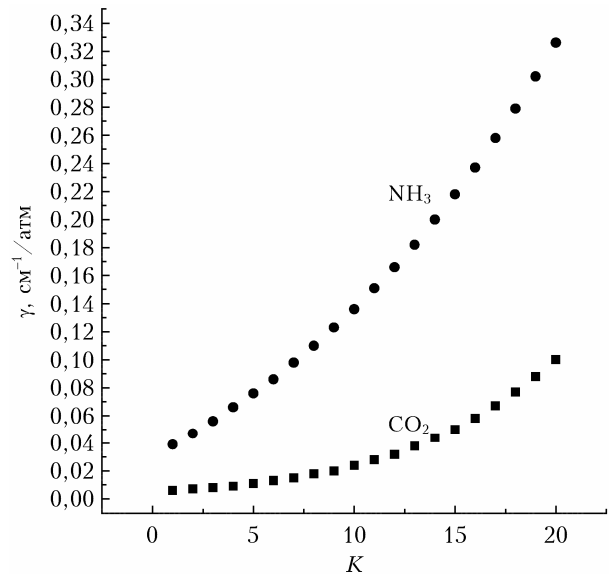


Рис. 6. Вычисленные по модели $\gamma(\text{sur})$ (1) коэффициенты уширения давлением CO_2 и собственным давлением линий $[J = 20, K] \rightarrow [J = 19, K - 1]$ полосы ν_4 молекулы NH_3

Заклучение

В настоящей работе предложена аналитическая неполиномиальная модель $\gamma(\text{sur})$ (1), (2) для расчетов коэффициентов уширения спектральных линий молекулы аммиака давлением гелия, аргона, азота, кислорода, воздуха, водорода, углекислого газа и собственным давлением. В этой модели значения $\gamma \rightarrow 0$ при неограниченном возрастании J и K для всех уширяющих газов.

Основной результат работы представлен в табл. 2 и 3, где приведены параметры аналитической модели $\gamma(\text{sur})$ (1) для вычисления коэффициентов уширения γ колебательно-вращательных линий молекулы аммиака давлением рассматриваемых газов.

Точность восстановления экспериментальных данных, характеризуемая величиной χ_{av} (5), не превышает 4,1% в случае уширения линий давлением гелия, аргона, азота, кислорода, воздуха и водорода. Для более чем 90% рассмотренных линий точность восстановления коэффициентов уширения, определяемая величиной χ (4), меньше 5,0%.

В случае уширения линий давлением CO_2 $\chi_{av} = 8,5\%$, собственным давлением — $\chi_{av} = 6,1\%$.

Согласно [5] экспериментальная погрешность определения коэффициентов γ составляет несколько процентов. Однако сравнение экспериментальных данных из различных работ показывает, что различие в коэффициентах γ , измеренных для одних и тех же линий, может достигать 30%.

Наиболее реалистичная погрешность в экспериментальных данных для параметров уширения составляет 5–10%, поэтому можно считать, что предлагаемая в работе модель $\gamma(\text{sur})$ (1) удовлетворительно описывает имеющиеся экспериментальные данные.

В работе не выявлена колебательная зависимость коэффициентов уширения γ и их зависимость от инверсионного расщепления уровней энергий. Поэтому модель $\gamma(\text{sur})$ (1) не чувствительна к таким поправкам, соответствующие параметры в этой модели, а именно в функции $f(v)$ (2), являются статистически неопределяемыми и могут быть фиксированы к нулю без потери точности расчетов.

Для применения модели $\gamma(\text{sur})$ не требуется какая-либо информация о потенциалах взаимодействия молекулы NH_3 с молекулами буферных газов; для расчетов коэффициентов уширения γ достаточно подставить параметры из табл. 2, 3 в формулу (1).

Список литературы

1. *Dhib M., Bouanich J.-P., Aroui H., Picard-Bersellini A.* Analysis of N_2 , O_2 , CO_2 , and air broadening of infrared spectral lines in the ν_4 band of NH_3 // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2001. V. 68. P. 163–178.
2. *Aroui H., Nouri S., Bouanich J.-P.* NH_3 self-broadening coefficients in the ν_2 and ν_4 bands and line intensities in the ν_2 band // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 220. P. 248–258.
3. *Hadded S., Aroui H., Orphal J., Bouanich J.-P., Hartmann J.M.* Line broadening and mixing in NH_3 inversion doublets perturbed by NH_3 , He, Ar, and H_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 210. P. 275–283.
4. *Dhib M., Bouanich J.-P., Aroui H., Broquier M.* Collisional broadening coefficients in the ν_4 band of NH_3 perturbed by He and Ar // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 202. P. 83–88.
5. *Pine A.S., Markov V.N., Buffa G., Tarrini O.* N_2 , O_2 , H_2 , Ar and He broadening in the ν_1 band of NH_3 // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1993. V. 50. P. 337–348.
6. *Dhib M., Ibrahim N., Chelin P., Echargui M.A., Aroui H., Orphal J.* Diode-laser measurements of O_2 , N_2 and air-pressure broadening and shifting of NH_3 in the $10 \mu\text{m}$ spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 2007. V. 242. P. 83–89.
7. *Dhib M., Aroui H., Orphal J.* Experimental and theoretical study of line shift and mixing in the ν_4 band of NH_3 perturbed by N_2 // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2007. V. 107. P. 372–384.
8. *Aroui H., Chelin P., Echargui M.A., Fellows C.E., Orphal J.* Line shifts in the ν_2 , $2\nu_2$, and ν_4 bands of NH_3 perturbed by O_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 2008. V. 252. P. 129–135.
9. *Aroui H., Laribi H., Orphal J., Chelin P.* Self-broadening, self-shift and self-mixing in the ν_2 , $2\nu_2$, and ν_4 bands of NH_3 // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110. P. 2037–2059.
10. *Nouri S., Ben Mabrouk K., Chelin P., Aroui H., Orphal J.* Pressure-induced line mixing in the ν_4 band of NH_3 perturbed by O_2 and self-perturbed // *J. Mol. Spectrosc.* 2009. V. 258. P. 75–87.
11. *Dhib M., Echargui M.A., Aroui H., Orphal J.* Shifting and line mixing parameters in the ν_4 band of NH_3 perturbed by CO_2 and He: Experimental results and theoretical calculations // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 238. P. 168–177.
12. *Fabian M., Yamada K.M.T.* Absolute intensity of the NH_3 ν_2 band // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 198. P. 102–109.
13. *Dhib M., Echargui M.A., Aroui H., Orphal J., Hartmann J.M.* Line shift and mixing in the ν_4 and $2\nu_2$ band of NH_3 perturbed by H_2 and Ar // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 233. P. 138–148.
14. *Aroui H., Broquier M., Picard-Bersellini A., Bouanich J.-P., Chevalier M., Gherissi S.* Absorption intensities, pressure-broadening and line mixing parameters of some lines of NH_3 in the ν_4 band // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1998. V. 60. P. 1011–1023.
15. *Aroui H., Picard-Bersellini A., Chevalier M., Broquier M., Gherissi S.* Pressure-broadening and cross-relaxation rates of rotation-inversion transitions in the ν_4 band of NH_3 perturbed by CO_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 176. P. 162–168.
16. *Aroui H., Chevalier M., Broquier M., Picard-Bersellini A., Gherissi S., Legaysommaire N.* Line mixing parameters in the ν_4 rovibrational band of NH_3 perturbed by N_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 169. P. 502–510.
17. *Beckwith P.H., Danagher D.J., Reid J.* Linewidths and line strengths in the ν_2 band of NH_3 as measured with a tunable diode laser // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 121. P. 209–217.
18. *Bouanich J.P., Aroui H., Nouri S., Picard-Bersellini A.* H_2 -broadening coefficients in the ν_4 band of NH_3 // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 206. P. 104–110.

19. *Tsao C.J., Curmutte B.* Line-widths of pressure-broadening spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1962. V. 2, N 1. P. 41–91.
20. *Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Starikov V.I.* Measurements of air-broadening parameters of water vapour transitions in the 7520–8586 cm^{-1} spectral region // *Mol. Phys.* 2021. 11 p. DOI: 10.1080/00268976.2021.1988169.
21. *Стариков В.И.* Расчет релаксационных параметров перекрывающихся линий молекулы аммиака в случае их уширения давлением аргона и гелия // *Опт. и спектроскоп.* 2013. Т. 114. С. 1–11.

V.I. Starikov. Non-polynomial representation of the broadening coefficients of ammonia absorption lines by pressure of helium, argon, nitrogen, oxygen, air, hydrogen, carbon dioxide, and its own pressure.

From the known experimental data, the parameters of the non-polynomial analytical model $\gamma(\text{sur})$ for the broadening coefficients γ of the ammonia molecule absorption lines by the pressure of helium, argon, nitrogen, oxygen, air, hydrogen, carbon dioxide, and its own pressure are determined. The accuracy of the experimental data recovery by the model $\gamma(\text{sur})$ varies from 3.3 (nitrogen broadening) to 8.5% (carbon dioxide broadening). The comparison with the polynomial representation and with the results of calculations of these coefficients by the semi-classical method is made.